

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

ОРОБЧУК ОКСАНА МИХАЙЛІВНА



УДК 667.621.6+678.74+67.08

**ДИСПЕРСІЙНА КООЛІГОМЕРИЗАЦІЯ СУМІШІ
НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ФРАКЦІЇ C₉**

05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів – 2015

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Національному університеті «Львівська політехніка»
Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор технічних наук, доцент
Дзіняк Богдан Остапович,
Національний університет «Львівська політехніка»,
професор кафедри технології органічних продуктів

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор,
Попов Євген Вадимович,
Інститут хімічних технологій Східноукраїнського
національного університету ім. В. Даля,
завідувач кафедри екології

кандидат технічних наук
Федорченко Софія Володимирівна,
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника»,
доцент кафедри органічної та аналітичної хімії

Захист відбудеться «9» жовтня 2015 року о 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті «Львівська політехніка» (79013, м. Львів, пл. Св. Юра, 3/4, VIII н.к., ауд. 339).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету «Львівська політехніка» (79013, м. Львів, вул. Професорська, 1).

Автореферат розісланий «8» вересня 2015 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.07, професор



В.Й. Скорохода

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми.

Збільшення обсягів виробництва поліетилену і поліпропілену супроводжується підвищенням потужності «етиленових» установок та зростанням кількості рідких побічних продуктів піролізу (РППП) нафтохімічної сировини. Проблема кваліфікованого використання РППП є актуальною з огляду зниження собівартості основного продукту та забезпечення безвідходності виробництва.

На основі РППП, які містять аліфатичні та ароматичні вуглеводні, зокрема моноциклічні (стирен, бензен, толуен, ксилени, тощо) та поліциклічні (нафталін, антрацен тощо), шляхом коолігомеризації ненасичених вуглеводнів одержують коолігомери (вуглеводневі смоли), які широко використовуються як замітники природних продуктів в целюлозно-паперовій і лакофарбовій промисловості, додатки до бітумів, асфальтобетонів і будівельних мастик, що підвищують їх міцність, морозо- і водостійкість.

Тому, важливим завданням нафтохімічних виробництв є створення нових і вдосконалення вже існуючих технологічних процесів виробництва коолігомерів на основі вуглеводневих фракцій РППП, пошук ефективних ініціаторів, оптимальних умов проведення процесу коолігомеризації, розширення асортименту коолігомерів у відповідності до потреб промисловості, скорочення витрат матеріалів і енергоресурсів з метою збільшення виходу продукту і покращення його фізико-хімічних, а також експлуатаційних характеристик.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота є складовою частиною наукового напрямку кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка» – «Теоретичні основи створення вискоелективних ініціюючих і каталітичних систем та процесів селективних перетворень органічних сполук з метою одержання мономерів та полімерів» і проводилась згідно науково-дослідної роботи «Технологія одержання коолігомерів на базі суміші вуглеводнів побічних продуктів нафтопереробки», номер державної реєстрації: 0114U001245.

Мета і задачі дослідження.

Мета роботи – розроблення теоретичних основ технології дисперсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 рідких побічних продуктів піролізу виробництва етилену.

Задачі дослідження:

- встановити основні закономірності дисперсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 рідких побічних продуктів піролізу виробництва етилену у присутності пероксидних ініціаторів; вивчити вплив основних чинників (природи та концентрації ініціаторів, об'ємного співвідношення фаз, температури, тривалості реакції, інтенсивності перемішування, природи і концентрації стабілізаторів, природи дисперсійного середовища, режиму дозування ініціатора) на вихід та фізико-хімічні характеристики одержаних коолігомерів;
- встановити оптимальні технологічні параметри процесу дисперсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 рідких побічних

продуктів піролізу;

- встановити можливість коолігомеризації в розчині непрореагованих вуглеводнів фракції C_9 ;
- встановити орієнтовний склад отриманих продуктів хімічними та спектральними методами дослідження;
- розробити технологію дисперсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 з подальшою коолігомеризацією в розчині непрореагованих вуглеводнів, що дозволяє досягти максимального ступеня переробки вуглеводневої фракції C_9 .

Об'єкт дослідження: дисперсійна коолігомеризація ненасичених вуглеводнів.

Предмет дослідження: коолігомеризація суміші ненасичених вуглеводнів фракції C_9 в дисперсійній системі у присутності пероксидних ініціаторів.

Методи дослідження: фізичні – визначення густини, в'язкості, температури розм'якшення, кольору, розчинності, молекулярної маси; хімічні – визначення бромного числа, вмісту активного кисню в пероксидах; фізико-хімічні – ІЧ-спектроскопія, газорідинна хроматографія.

Наукова новизна одержаних результатів

- вперше дисперсійною коолігомеризацією суміші ненасичених вуглеводнів фракції C_9 у присутності органічних пероксидів одержано коолігомери, які характеризуються низьким показником кольору;
- встановлено основні закономірності дисперсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 , побудовано рівняння регресії та визначено оптимальні технологічні параметри процесу;
- хімічними та фізико-хімічними методами встановлено орієнтовний склад отриманих коолігомерів; з'ясовано, що коолігомери, одержані дисперсійною коолігомеризацією, містять, в основному, ланки стирену і вінілтолуену, а при коолігомеризації в розчині непрореагованих вуглеводнів утворюються коолігомери циклопентадієну і стирену з незначним вмістом ланок стирену.

Практичне значення одержаних результатів.

Розроблено спосіб одержання коолігомерів дисперсійним методом на основі ненасичених вуглеводнів фракції C_9 рідких побічних продуктів піролізу з використанням органічних пероксидів.

Показано можливість поєднання запропонованої технології з впровадженою в промисловості ініційованою коолігомеризацією вуглеводнів фракції C_9 з метою одержання різних марок коолігомерів і підвищення виходу продукту.

За результатами випробовувань зразків коолігомерів, проведених у лабораторії ТОВ "Карпатнафтохім" (м. Калуш Івано-Франківської обл.), встановлено їх відповідність вимогам ТУ У 6-05743160.020-99 та можливість використання як заміника олії у лакофарбовій промисловості.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних джерел, загальній постановці завдань дослідження, плануванні й особистому виконанні експериментальних досліджень та узагальненні їх результатів, участі в обґрунтуванні напрямків практичної реалізації результатів дослідження, формулюванні основних положень і висновків. Внесок автора у вирішення завдань,

що виносяться на захист, є основним. Формулювання мети роботи, завдань дослідження та висновків, аналіз та узагальнення результатів досліджень здійснювали спільно з науковим керівником – д.т.н., доцентом Дзіняком Б.О. Розроблення методик досліджень, планування етапів виконання роботи, аналіз результатів досліджень, формулювання основних положень і висновків здійснювали спільно з к.т.н., доцентом Субтельним Р.О.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи були представлені та опубліковані в матеріалах міжнародних і всеукраїнських конференцій: XII Всеукраїнській конференції з міжнародною участю студентів і аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (м. Київ, 2011 р.); XIII і XIX наукових конференціях «Львівські хімічні читання» (м. Львів, 2011, 2013 рр.); Міжнародній науково-практичній конференції «Нефтегазопереработка» (м. Уфа, РФ, 2011 р.); VI Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Донецьк, 2012 р.); IV Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2012 р.); Міжнародній науковій конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» (АРСТОС) (м. Львів, 2012 р.); Всеросійській молодіжній науковій школі «Химия и технология полимерных и композиционных материалов» (м. Москва, РФ, 2012 р.); Міжнародній конференції по хімії і фізико-хімії олігомерів «Олигомеры-2013» (м. Черноголовка, РФ, 2013 р.); III Міжнародній конференції молодих вчених ССТ-2013 (м. Львів, 2013 р.); XI Всеукраїнській конференції молодих вчених і студентів з фундаментальних проблем хімії (м. Харків, 2014 р.); VII Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нефтегазопереработной та нафтохімічній промисловості» (м. Львів, 2014 р.); V Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні енергетичні установки на транспорті і технології та обладнання для їх обслуговування» (м. Херсон, 2014 р.).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи викладені у 21 науковій публікації: 6 статтях у фахових виданнях України, з них 2 статті у виданнях України, які внесені до міжнародних наукометричних баз даних, 1 патенті України на корисну модель та 14 тезах доповідей на наукових конференціях.

Структура та об'єм роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, основної частини (п'ять розділів), висновків, списку використаних джерел літератури (107 найменувань), 2 додатків; містить 30 рисунків і 23 таблиці. Повний обсяг дисертації – 140 сторінок; обсяг який займають ілюстрації, таблиці, список використаних джерел літератури і додатки становить 46 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання досліджень, відображено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів. Наведено відомості про апробацію результатів роботи та публікації. Відзначено особистий внесок здобувача у наукові праці, які опубліковано у співавторстві.

У **першому розділі** проаналізовано публікації щодо вибору сировини для синтезу коолігомерів, їх класифікації, подано порівняльну оцінку методів

коолігомеризації ненасичених вуглеводнів та можливості застосування одержаних продуктів. Обґрунтовано доцільність дослідження процесу дисперсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів з побічних продуктів піролізу виробництва етилену. Сформульовано основні завдання дисертаційної роботи.

У **другому розділі** наведено основні фізико-хімічні характеристики сировини, ініціаторів і допоміжних реагентів.

Як сировину для синтезу коолігомерів дисперсійним методом використовували фракцію С₉ – рідкий побічний продукт піролізу нафтової сировини виробництва етилену, одержану на ТОВ „Карпатнафтохім” (м.Калуш, Івано-Франківська обл.). Фракція є сумішшю насичених і ненасичених вуглеводнів, містить 48,1 % мас. реакційноздатних алкіл- та алкенілароматичних вуглеводнів С₈-С₁₀, зокрема стирен, етилбензен, ДЦПД, інден, вінілтолуен, α-метилстирен та ін.

Ініціатори коолігомеризації, розчинні у фракції С₉:

- пероксид бензоїлу (ПБ) – (C₆H₅CO₂)₂;
- ди-трет-бутилпероксид (ДТБП) - (CH₃)₃COOC(CH₃)₃;
- трет-бутилгідропероксид (ТБГП) - (CH₃)₃COOH;
- гідропероксид ізопропілбензену (ГІПБ) - C₆H₅C(CH₃)₂OOH.

Стабілізатори дисперсійної системи: полівініловий спирт (ПВС); 1,0 %-й розчин крохмалю; поліетиленгліколі різної молекулярної маси: ПЕГ – 6000, ПЕГ – 4000, ПЕГ – 1500; бентонітова глина.

Дисперсійне середовище: вода дистильована, етанол, гексан.

За допомогою блок-схем проілюстровано схеми синтезу коолігомерів, наведено схеми експериментальних установок, описано методики проведення експериментів і аналізів.

У **третьому розділі** розглянуто основні закономірності дисперсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції С₉. Зокрема, наведено результати дослідження дисперсійної коолігомеризації суміші вуглеводнів (табл.1), яка моделює склад фракції С₉, з використанням ініціаторів різної природи та стабілізатора дисперсії ПВС.

Таблиця 1

Склад суміші, що моделює фракцію С₉

Речовина	Стирен	Дициклопентадієн	Ксилен нафтовий
Вміст, % мас.	30,0	23,0	47,0

Встановлено, що для дисперсійної коолігомеризації модельної суміші (МС) характерними є суттєве зниження ненасиченості (бромного числа) і значний приріст густини коолігомеризату впродовж першої години реакції (рис.1а, 1б). Відтак, інтенсивність зниження ненасиченості і приросту густини коолігомеризату з часом реакції дещо зменшується. Оцінюючи вплив досліджуваних ініціаторів відзначимо, що найвищий ступінь перетворення ненасичених вуглеводнів спостерігається при ініціюванні реакції ПБ, що пояснюється високим значенням константи швидкості ініціювання та його низькою енергією активації. Відповідно, при коолігомеризації модельної суміші у присутності ПБ забезпечується і найвищий вихід продукту (рис.2), який становить 23,1 % мас.

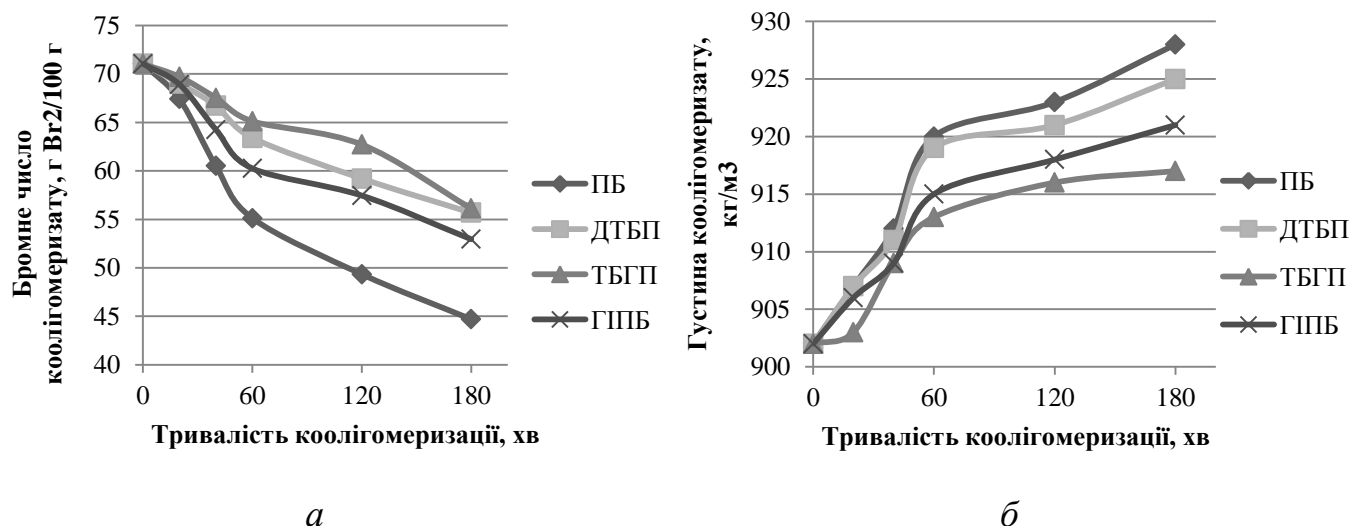


Рис.1. Залежність бромного числа (а) та густини олігомеризату (б) від тривалості процесу при використанні ініціаторів різної природи ($T = 353\text{K}$; $\tau = 180\text{ хв}$; об'ємне співвідношення $[МС] : [\text{вода}] = [1:2]$; $C_{\text{ініц.}} = 1,0\% \text{ мас.}$; $C_{\text{стаб(ПВС)}} = 0,1\% \text{ мас.}$; швидкість перемішування - 1800 об/хв)

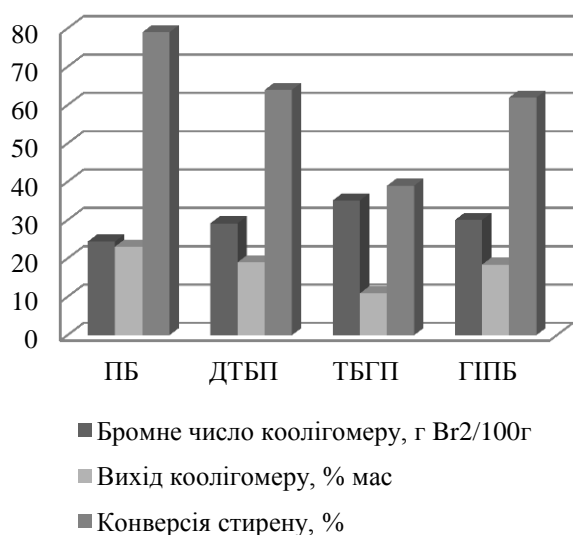


Рис.2. Гістограма порівняння виходу (% мас.), ненасиченості ($z\text{ Br}_2 / 100\text{ з}$) коолімеру і конверсії стирену для дисперсійної олігомеризації модельної суміші при $T=353\text{ K}$ і $\tau = 180\text{ хв}$; об'ємне співвідношення $[МС] : [\text{вода}] = [1:2]$; $C_{\text{ініц.}} = 1,0\% \text{ мас.}$; $C_{\text{стаб(ПВС)}} = 0,1\% \text{ мас.}$

На основі результатів досліджень реакції коолігомеризації модельної суміші можна спрогнозувати, що присутні у фракції С₉ вищевказані вуглеводні не проявлятимуть реакційної здатності при аналогічних умовах дисперсійної коолігомеризації.

У подальшому досліджували дисперсійну коолігомеризацію фракції С₉. Досліджено вплив природи ініціаторів (ПБ, ДТБП, ТБГП і ГПБ) і об'ємного

При використанні ініціаторів ДТБП і ГПБ вихід є дещо нижчим (19,0 і 18,4 % мас., відповідно). Найнижчий вихід одержуємо при використанні ТБГП (10,9 % мас.). Одержана закономірність підтверджується значенням конверсії стирену у присутності досліджуваних ініціаторів (рис.2) та узгоджується із значенням бромного числа коолігомеризату (рис.1а) та густини коолігомеризату (рис.1б).

Відносно невисокий вихід коолімеру зумовлений тим, що дициклопентадієн (ДЦПД), який в значній кількості міститься в модельній суміші (23,0 % мас.), при температурі проведення процесу (353 К) практично не приймає участі в реакції коолігомеризації.

До складу фракції С₉, крім ДЦПД, в значній кількості входять інден і метиліндени, які за реакційною здатністю є близькими до ДЦПД.

співвідношення компонентів дисперсійної системи [дисперсна фаза (фракція C_9)] : [дисперсійне середовище (вода)] на вихід (в перерахунку на фракцію C_9) і фізико-хімічні властивості коолігомерів (табл. 2). Для всіх випадків спостерігається значне зниження ненасиченості і суттєвий приріст густини коолігомеризату впродовж 60 хв. проведення реакції коолігомеризації. Одержані залежності є аналогічними, що й для реакції дисперсійної коолігомеризації модельної суміші (рис.1.). Це свідчить про значну активність ініціатора і високу швидкість реакції на початкових стадіях, коли концентрація реакційноздатних мономерів є високою.

Таблиця 2

Залежність виходу та фізико-хімічних характеристик коолігомеру від природи ініціатора та об'ємного співвідношення компонентів дисперсійної системи ($T = 353K$; $\tau = 180$ хв; $C_{\text{ініц.}} = 1,0$ % мас.; $C_{\text{стаб(ПВС)}} = 0,1$ % мас.; швидкість перемішування - 1800 об/хв)

Ініціатор	Об'ємне співвідношення [фракція C_9]: [вода]	Вихід коолігомеру, % мас.	Бромне число, г $Br_2/100$ г	Колір за йодометричною шкалою (ЙМШ), мг $I_2/100$ мл	Температура розм'якшення, К	Молекулярна маса
ПБ	1:1	13,2	33,7	30	340	480
	1:2	19,0	30,3	20	354	495
	1:3	12,0	30,5	20	347	490
ДТПБ	1:1	7,7	35,0	30	345	480
	1:2	13,7	29,4	20	349	470
	1:3	14,5	31,7	30	350	475
ТБГП	1:1	8,1	33,8	30	339	450
	1:2	9,8	32,0	30	340	460
	1:3	13,8	30,4	30	345	450
ГПБ	1:1	11,3	32,5	30	342	475
	1:2	16,0	29,9	30	350	490
	1:3	17,1	32,1	30	346	470

Збільшення частки води вдвічі по відношенні до об'єму фракції C_9 інтенсифікує процес коолігомеризації: вихід коолігомеру значно зростає при ініціюванні ДТПБ і ГПБ і є максимальним при використанні ПБ (19,0 % мас.). Подальше збільшення об'ємного вмісту води і, відповідно, зниження дисперсності системи, приводить до зниження швидкості реакції коолігомеризації, про що свідчать невисокі виходи продукту. Із ряду промислових ініціаторів для подальших досліджень використано ПБ. Проведення реакції коолігомеризації при невисокій температурі дозволяє отримати коолігомери з низьким показником кольору (20...30 мг $I_2/100$ мл за ЙМШ), який незначно змінюється при зміні співвідношення компонентів дисперсійної системи. Бромне число коолігомеризату корелюється із виходом продукту. Молекулярні маси одержаних коолігомерів незначно змінюються в залежності від природи ініціатора.

Результати дослідження впливу тривалості реакції на перебіг дисперсійної коолігомеризації в інтервалі 60...300 хв. показали (рис. 2а.), що найбільший приріст виходу спостерігається на початкових стадіях коолігомеризації, оскільки високою є концентрація радикалів і реакційноздатних мономерів у реакційній суміші. Приріст виходу коолігомеру з 180 до 300 хв. є невисоким – до 3,0 % мас., тому доцільно і економічно вигідно проводити коолігомеризацію впродовж 180 хв.

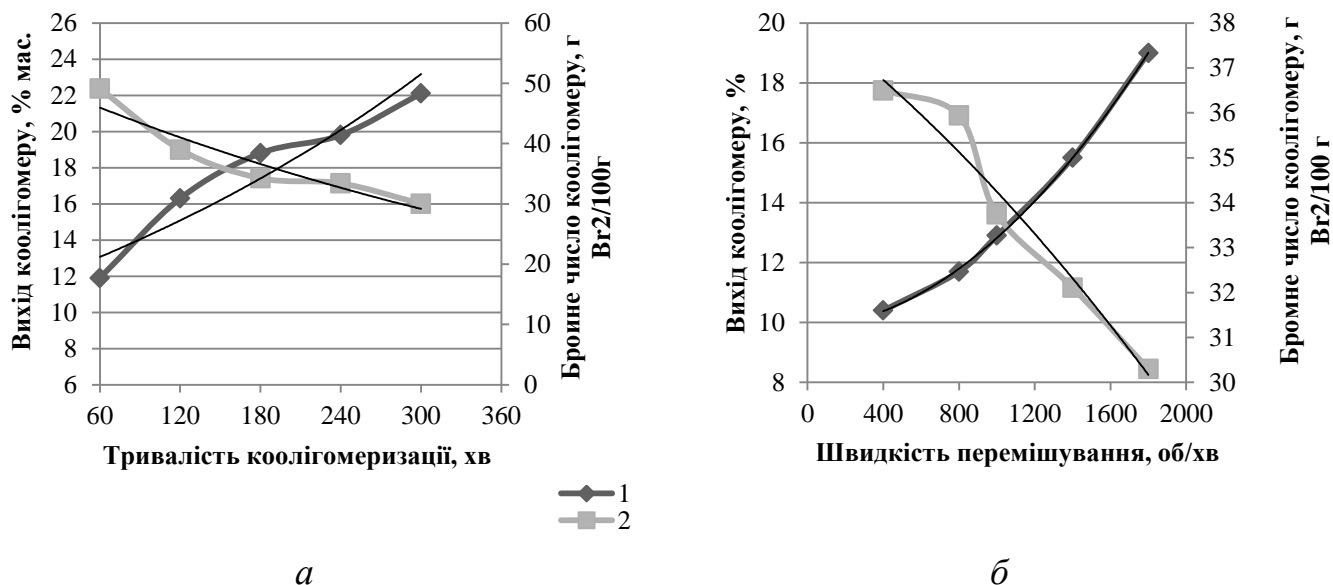


Рис.2. Вплив тривалості дисперсійної коолігомеризації (а) і швидкості перемішування реакційної суміші (б) на вихід коолігомеру (крива 1) і бромне число (крива 2) коолігомеризату ($T = 353 \text{ K}$; об'ємне співвідношення [фракція C_9]: [вода] = [1:2]; $C_{\text{ініц(ПВ)}} = 1,0 \text{ \% мас.}$; $C_{\text{стаб(ПВС)}} = 0,1 \text{ \% мас.}$)

Зі збільшенням інтенсивності перемішування (рис.2б.) зростає швидкість ініціювання і швидкість коолігомеризації вцілому внаслідок збільшення питомої поверхні розділу фаз. І як наслідок - збільшується вихід продукту. Збільшення швидкості перемішування з 400 до 1800 об/хв. забезпечує значний приріст виходу коолігомеру (практично вдвічі) при однакових умовах коолігомеризації. Позитивний вплив збільшення швидкості перемішування підтверджують також зниження показника ненасиченості коолігомеризату (рис.2б). Зміна швидкості перемішування, при цьому, не впливає на фізико-хімічні характеристики коолігомеру, тому подальші дослідження проводили при максимальній швидкості перемішування – 1800 об/хв. Одержані результати підтверджуються теоретичними відомостями про необхідність інтенсивного механічного перемішування для дисперсійного процесу. При високих швидкостях перемішування, ймовірно, відбувається створення більш однорідної дисперсійної системи та забезпечується рівномірний розподіл компонентів дисперсійної суміші.

Як показують результати досліджень, підвищення концентрації ініціатора ПВ від 0,6 до 1,2 % мас. і температури з 318 К до 358 К (табл. 3) приводить до зростання виходу коолігомеру. Так, при температурі 353 К, найбільший приріст виходу одержано при зміні концентрації ініціатора від 0,6 до 1,2 % мас. - у межах

11,0...19,4 % мас. При цьому ненасиченість коолігомерів коливається в межах 28,0...32,3 г Br₂/100г. Температура розм'якшення, що корелюється зі значенням молекулярної маси, змінюється незначно при зміні концентрації ініціатора у температурному інтервалі 318...358 К.

Таблиця 3

Вплив концентрації ініціатора (ПБ) на вихід і фізико-хімічні показники коолігомерів (T = 313...353 К; τ = 180 хв; об'ємне співвідношення [фракція C₉] : [вода] = [1:2]; C_{ініц(ПБ)} = 0,6...1,2 % мас.; C_{стаб(ПВС)} = 0,1% мас.; швидкість перемішування – 1800 об/хв)

Найменування показника	Концентрація ініціатора, % мас. (у перерахунку на фракцію C ₉)			
	0,6	0,8	1,0	1,2
318К				
Вихід, % мас	12,4	13,2	13,9	13,5
Бромнечисло, г Br ₂ /100 г	36,3	36,1	34,3	33,9
Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100 см ³	20	30	30	30
Температура розм'якшення, К	346	346	352	353
Молекулярна маса	460	460	480	480
333К				
Вихід, % мас	13,0	15,4	16,5	16,9
Бромне число, г Br ₂ /100 г	33,2	32,9	30,3	30,1
Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100 см ³	20	30	30	30
Температура розм'якшення, К	345	348	350	353
Молекулярна маса	470	480	490	490
353К				
Вихід, % мас	11,0	13,6	19,0	19,4
Бромне число, г Br ₂ /100 г	32,3	33,8	30,3	28,0
Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100 см ³	20	30	30	40
Температура розм'якшення, К	352	349	358	355
Молекулярна маса	480	475	495	490

З наведених результатів досліджень (табл. 3) бачимо, що найвищий вихід продукту одержано при концентрації ініціатора 1,2 % мас. практично при всіх значеннях температур. Проте, приріст виходу продукту при концентрації ініціатора

1,2 % мас. є незначним у порівнянні з концентрацією ПБ 1,0 % мас. (до 0,4 % мас.). Водночас, з підвищенням концентрації ініціатора дещо зростає колірність коолігомерів. Тому оптимальними умовами проведення дисперсійної коолігомеризації є: $T = 353 \text{ K}$, $C_{\text{ініц(ПБ)}} = 1,0 \text{ \% мас.}$

Порівнюючи зміну ненасиченості коолігомеризату впродовж усього часу проведення реакції дисперсійної коолігомеризації як фракції C_9 , так і модельної суміші вуглеводнів, можна відзначити, що бромне число коолігомеризату в обох випадках динамічно зменшується впродовж першої години проведення реакції і більш планомірно спадає впродовж наступних двох годин. Отже, основна частина реакційноздатних вуглеводнів фракції C_9 реагує на початкових стадіях коолігомеризації.

На перебіг коолігомеризації, зокрема на дисперсійність системи, впливає природа і концентрація стабілізатора. Тому для стабілізації реакційної суміші, окрім найчастіше застосовуваного в промисловості полівінілового спирту також використовували: 1,0 %-й розчин крохмалю, поліетиленгліколі різної молекулярної маси (ПЕГ-6000, ПЕГ- 4000, ПЕГ-1500), бентонітову глину (табл. 4), які відрізняються розчинністю у водному середовищі.

Таблиця 4

Вплив природи стабілізатора на вихід і фізико-хімічні властивості коолігомерів

($T = 353 \text{ K}$; $\tau = 180 \text{ хв}$; об'ємне співвідношення [фракція C_9] : [вода] = [1:2];

$C_{\text{ініц(ПБ)}} = 1,0 \text{ \% мас.}$; $C_{\text{стаб}} = 0,05 \dots 0,1 \text{ \% мас.}$; швидкість перемішування - 1800 об/хв)

Стабілізуючий агент	Концентрація стабілізатора $C_{\text{стаб}}$, % мас	Характеристика коолігомеру			
		Вихід коолігомеру, % мас.	Бромне число, г $\text{Br}_2/100 \text{ г}$	Колір за ЙМШ мг $\text{I}_2/100 \text{ мл}$	Температура розм'якшення, К
ПВС	0,1	19,0	30,3	30	358
	0,05	12,0	34,1	30	347
1,0 %-й розчин крохмалю	0,1	14,2	35,7	40	327
	0,05	12,8	36,3	40	325
ПЕГ-6000	0,1	11,0	39,1	30	328
	0,05	14,7	35,0	30	341
ПЕГ-4000	0,1	15,1	37,8	40	337
	0,05	15,8	32,5	30	355
ПЕГ-1500	0,1	17,7	32,9	40	343
	0,05	18,0	31,0	40	350
бентонітова глина	0,1	12,8	36,6	40	331
	0,05	13,0	35,3	40	335

Як свідчать результати дослідження, використання стабілізаторів різної природи несуттєво впливає на вихід коолігомеру. Зменшення концентрації стабілізатора вдвічі приводить до зменшення виходу продукту лише при

використанні ПВС, у всіх інших випадках виходи продукту є практично однаковими. Проте, слід зазначити, що крохмаль і бентонітову глину важко виділити разом з водним середовищем, оскільки значна їх кількість залишається в коолігомеризаті, а відтак і в коолігомері, що суттєво впливає на властивості продукту. Розчинні ж у воді стабілізатори, під час розділення вуглеводневої суміші і водного середовища, після очищення можуть використовуватися в наступних циклах коолігомеризації. При стабілізації дисперсійної системи поліетиленгліколями різної молекулярної маси одержали продукт з виходом у межах 11,0...18,0 % мас. і практично однаковими фізико-хімічними характеристиками коолігомерів. Молекулярна маса отриманих продуктів – в межах 500. Коолігомери повністю розчинні в уайт-спіриті. Отже, для утворення дисперсійної системи [фракція С₉] : [вода] оптимальними стабілізуючими агентами є ПВС концентрацією 0,1 % мас. і ПЕГ-1500 (С_{стаб} = 0,05 % мас.). Виходячи з вартості вищевказаних стабілізаторів, для проведення досліджень використовували ПВС.

Оскільки коолігомери з реакційної суміші виділяли методом осадження, то з метою спрощення процесу виділення продукту з реакційної маси проведено серію експериментів, метою яких є дослідження дисперсійної коолігомеризації за умови, коли дисперсійним середовищем є осаджувачі. Із ряду осаджувачів: ізопропанол, циклогексанол, циклогексан, гексан, н-бутанол, ізобутанол, циклогексанон, етанол, петролейний етер, ізоаміловий спирт, гептан найефективнішими виявилися етанол і гексан (табл. 5). Як стабілізатор суспензії використовували ПЕГ-1500.

Таблиця 5

Вихід і фізико-хімічні властивості коолігомерів, одержаних дисперсійною коолігомеризацією

(Т = 328 К; τ = 180 хв; С_{ініц(ПВ)} = 1,0% мас.; С_{стаб(ПЕГ-1500)} = 0,1% мас.; швидкість перемішування - 1800 об/хв)

Співвідношення [дисперсна фаза]:[дисперсійне середовище]	Об'ємне співвідношення фаз	Вихід продукту, % мас.	Бромне число, г Br ₂ /100 г	Температура розм'якшення, К	Середня молекулярна маса	Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100 мл
[фракція С ₉]:[вода]	1:1	9,8	44,9	344	480	20...30
	1:2	13,2	34,3	342	475	30...40
	1:3	10,1	40,7	339	490	30...40
[фракція С ₉]:[етанол]	1:1	13,9	37,6	318	380	20...30
	1:2	13,5	39,8	320	425	30...40
	1:3	11,1	41,0	328	400	30...40
[фракція С ₉]:[гексан]	1:1	15,9	31,7	336	425	30...40
	1:2	13,8	29,4	343	430	30...40
	1:3	16,0	30,5	311	360	30...40

В результаті реакції дисперсійної коолігомеризації одержали продукт з виходом до 16,0 % мас. і низьким показником кольору (20...30 мг I₂/100 мл). Слід зазначити,

що досягти очікуваного ефекту осадження коолігомеру в ході реакції коолігомеризації вдалося тільки при співвідношенні [фракція C₉]:[етанол] = 1:1, у всіх інших випадках продукт коолігомеризації виділяли дистиляцією. При використанні дисперсійного середовища етанолу і гексану знижується молекулярна маса коолігомеру, порівняно з продуктом з водної дисперсії, що пояснюється обриванням коолігомерного ланцюга через збільшення частки реакцій передачі ланцюга на розчинник. Крім того, межі використання осаджувачів в якості дисперсійного середовища є надзвичайно обмеженими, що зумовлено їхніми фізико-хімічними характеристиками, тому застосування осаджувачів етанолу і гексану є більш виправданим на стадії виділення коолігомеру.

Для визначення впливу режиму дозування ініціатора на технологічні показники процесу дисперсійної коолігомеризації і вихід продукту, проведено ряд експериментів, в яких ініціатор ПБ подається у реакційне середовище постадійно. Ініціатор вводили в реакційний об'єм у вигляді його розчину у фракції C₉. Загальна витрата ПБ становить 1,0 % мас. у розрахунку на фракцію C₉. Дослідження проводили впродовж 180 хв. при температурі 353 К, об'ємному співвідношенні [фракція C₉] ÷ [вода] = 1:1; 1:2. Ініціатор дозували за схемою:

- 1) вся кількість (1,0 % мас.) ПБ на початку реакції;
- 2) подача ПБ у дві стадії: на початку реакції і через кожні 90 хв.;
- 3) подача ПБ у чотири стадії: на початку реакції і через кожні 45 хв.;
- 4) подача ПБ у шість стадій: на початку реакції і через кожні 30 хв.

Залежність виходу коолігомеру від режиму дозування ініціатора корелюється із залежністю густини і ненасиченості коолігомеризату. Згідно з результатами дослідження (рис. 3а), при об'ємному співвідношенні [фракція C₉] ÷ [вода] = 1:1, за умови одноразового додавання ініціатора на початку реакції, вихід коолігомеру є найвищим (13,7 % мас.).

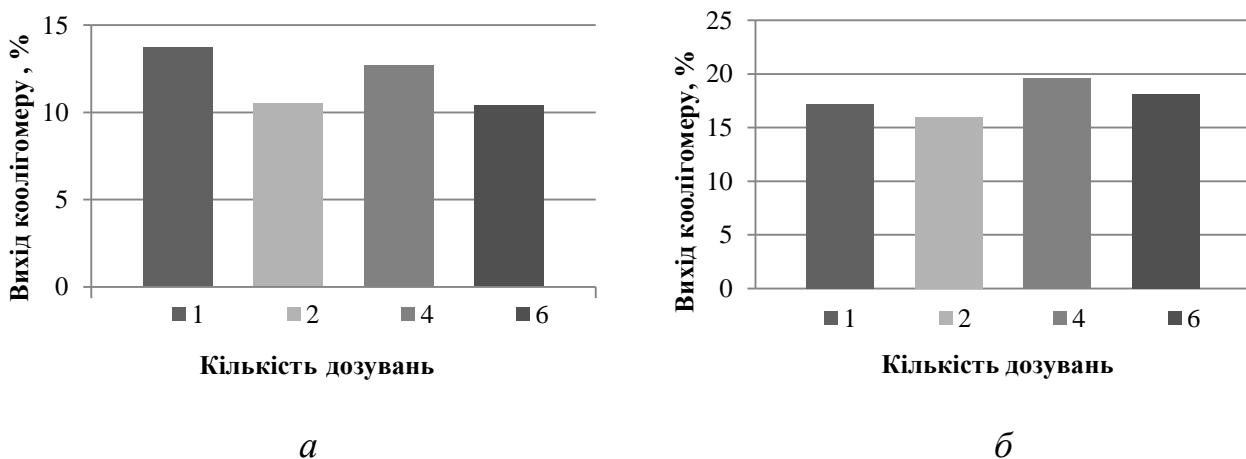


Рис.3. Залежність виходу коолігомеру дисперсійного процесу при співвідношенні [фракція C₉] ÷ [вода] = 1:1 (а); 1:2 (б) від режиму дозування ініціатора: 1 – на початку реакції; 2 – у дві стадії; 4 – у чотири стадії; 6 – у шість стадій

При об'ємному співвідношенні компонентів [фракція C₉] ÷ [вода] = 1:2 (рис. 3б.) найвищий вихід продукту (19,6 % мас.) одержано при дозуванні ПБ у чотири стадії. Але це значення не суттєво відрізняється від результату, одержаного

при одноразовій подачі ініціатора (17,2 % мас.). Дещо вищий вихід продукту при чотирьох дозуваннях ПБ пояснюється тим, що поряд з великою часткою реакційноздатних ненасичених вуглеводнів в перших 60 хв. реакції одержуємо додаткове джерело радикалів, що інтенсифікує проходження дисперсійної коолігомеризації. Проте, в цілому дозування ініціатора не забезпечує високого приросту виходу продукту при проведенні дисперсійної коолігомеризації. Отже, технологічно вигідно здійснювати одноразову подачу ПБ на початку реакції коолігомеризації фракції C_9 в дисперсійній системі.

За результатами експериментальних досліджень побудовано рівняння регресії, які описують залежності зміни виходу, кольору і ненасиченості коолігомерів від температури, концентрації ініціатора і об'ємної частки води в реакційній суміші.

Оптимальними умовами процесу дисперсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 є: об'ємне співвідношення компонентів [фракція C_9] : [вода] = 1:2; $T = 353 \text{ K}$; $\tau = 180 \text{ хв}$; $C_{\text{ініц(ПБ)}} = 1,0 \text{ \% мас.}$; $C_{\text{стаб(ПВС)}} = 0,1 \text{ \% мас.}$; швидкість перемішування - 1800 об/хв). Одержані коолігомери характеризуються низьким показником кольору 20...30 мг $I_2/100 \text{ мл}$, ненасиченістю в межах 29,2...34,5 г $Br_2/100 \text{ г}$ при максимальному виході продукту 19,0 % мас. Молекулярна маса і температура розм'якшення відповідають вимогам до світлих коолігомерів.

У **четвертому розділі** наведено результати дослідження коолігомеризації в розчині непрореагованих вуглеводнів фракції C_9 дисперсійного процесу. Під час дисперсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 в реакцію коолігомеризації, в основному, вступає стирен і його гомологи, а конверсія ДЦПД є незначною. Тому доцільним є проведення ініційованої коолігомеризації в розчині непрореагованих вуглеводнів дисперсійного процесу з метою забезпечення максимального ступеня конверсії вуглеводневої сировини.

Після осадження коолігомеру і виділення осаджувача зі стадії дисперсійної коолігомеризації, здійснювали ініційовану коолігомеризацію непрореагованих вуглеводнів в розчині з використанням ініціаторів ПБ, ДТБП, ТБГП, ГПБ (табл. 6).

Таблиця 6

Вихід і фізико-хімічні показники коолігомерів, одержаних коолігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракції C_9

Найменування показника	Ініціатор			
	ПБ	ДТБП	ТБГП	ГПБ
<i>Дисперсійна коолігомеризація ([фракція C_9] : [вода] = 1:2; $T = 353 \text{ K}$; $\tau = 180 \text{ хв}$; $C_{\text{ініц}} = 1,0 \text{ \% мас.}$; $C_{\text{стаб(ПВС)}} = 0,1 \text{ \% мас.}$; швидкість перемішування – 1800 об/хв)</i>				
Вихід, % мас. (в перерахунку на фр. C_9)	19,0	13,7	9,8	16,0
<i>Коолігомеризація в розчині ($C_{\text{ініц}} = 1,0 \text{ \% мас.}$, $T = 453 \text{ K}$, $\tau = 6 \text{ год}$)</i>				
Вихід, % мас. (в перерахунку на фр. C_9)	19,8	26,9	30,1	25,7
Бромне число коолігомеру, г $Br_2/100 \text{ г}$	20,4	21,4	22,8	23,4
Температура розм'якшення, К	358	358	354	350
Колір за ЙМШ, мг $I_2/100 \text{ мл}$	80	80	80	80
Молекулярна маса	700	725	640	670
Сумарний вихід, % мас. (в перерахунку на фракцію C_9)	38,8	40,6	39,9	41,7

Дослідження проводили при температурі 453 К, концентрації ініціаторів 1,0 % мас., впродовж 6 год. Для одержаних коолігомерів визначали вихід (в розрахунку на фракцію С₉) і фізико-хімічні показники. Найефективнішим ініціатором, згідно одержаних експериментальних даних, є ГПБ, оскільки сумарний вихід коолігомеру по двох стадіях становить 41,7 % мас. За своїми фізико-хімічними показниками одержані коолігомери відзначаються нижчим значенням бромного числа (20,4...23,4 г Br₂/ 100 г), вищою температурою розм'якшення і молекулярною масою, а також значно вищим показником кольору (80 мг I₂/100 мл).

Отже, на стадії коолігомеризації в розчині непрореагованих вуглеводнів дисперсійного процесу для ініціювання процесу рекомендовано використовувати 1,0 % мас. ГПБ.

Проведено дослідження ініційованої коолігомеризації в розчині непрореагованих вуглеводнів дисперсійного процесу (табл. 7). На першій стадії дисперсійної коолігомеризації використовували ініціатор ПБ (1,0 % мас. в розрахунку на фракцію С₉), на другій стадії коолігомеризації в розчині – ГПБ (1,0 % мас. в розрахунку на непрореаговані вуглеводні дисперсійного процесу).

Таблиця 7

Вихід і фізико-хімічні показники коолігомерів, одержаних коолігомеризацією в розчині непрореагованих залишків дисперсійного процесу (С_{ініц(ГПБ)} = 1,0 % мас.; Т = 453 К; τ = 6 год)

[фракція С ₉]:[вода] (I стадія)	Вихід (I стадія) % мас.	Вихід (II стадія), % мас.	Бромне число, г Br ₂ /100 г	Температура розм'якшення, К	Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100 см ³	Молекулярна маса
1:1	13,7	26,0	24,0	355	60..80	650
1:2	17,2	23,9	24,7	357	60..80	640

На другій стадії процесу при високій температурі коолігомеризуються залишки ДЦПД, стирену та інших ненасичених вуглеводнів, які не вступили в реакцію на першій стадії дисперсійної коолігомеризації. Таким чином, в результаті реалізації двостадійного способу проведення коолігомеризації фракції С₉, сумарний вихід продукту становить 39,7...41,1 % мас. за умови використання ПБ на стадії дисперсійної коолігомеризації і ГПБ на стадії коолігомеризації в розчині непрореагованих вуглеводнів фракції С₉.

На основі даних ІЧ-спектроскопічних аналізів зразків коолігомерів та хроматографічних аналізів фракції С₉ та дистилатів встановлено, що коолігомери, одержані дисперсійною коолігомеризацією, містять у своєму складі, в основному, стирен-вінілтолуєнові ланки. При коолігомеризації непрореагованих вуглеводнів отримують коолігомери з високим вмістом циклопентадієнових ланок, а також невеликої частки ланок стирену і вінілтолуєну.

У **п'ятому розділі** розглянуто технологічні аспекти одержання коолігомерів на основі ненасичених вуглеводнів фракції С₉. Принципова технологічна схема (рис. 4) складається з таких стадій:

- дисперсійна коолігомеризація ненасичених вуглеводнів фракції С₉;

- осадження коолігомеру і дистиляція осаджувача;
- ініційована коолігомеризація в розчині непрореагованих вуглеводнів дисперсійного процесу;
- атмосферна дистиляція вуглеводнів, що не прореагували;
- вакуумна дистиляція висококиплячих вуглеводнів та рідких коолігомерів.

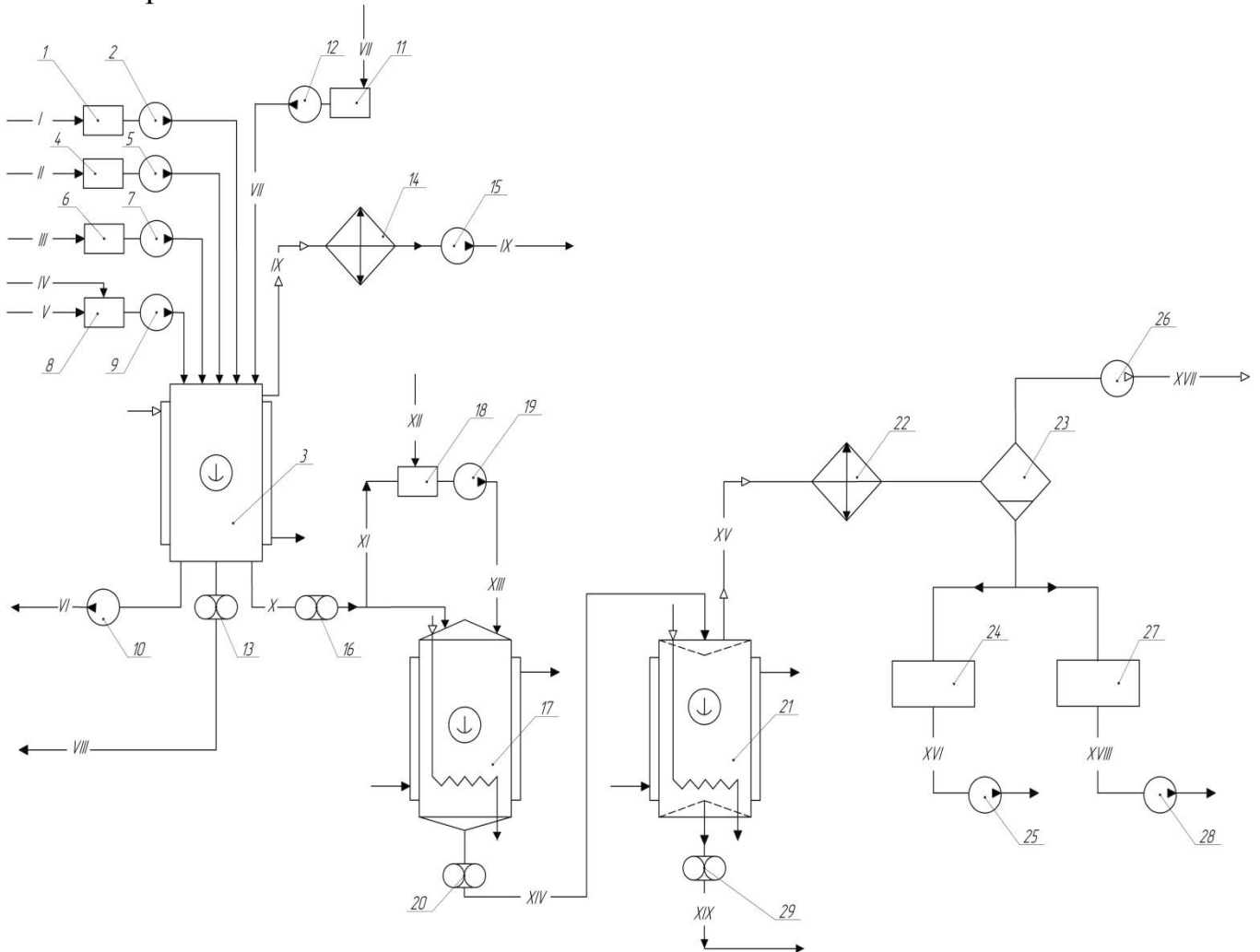


Рис.4. Принципова технологічна схема двостадійного періодичного процесу коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉

апарати: 1, 4, 6, 8, 11, 18, 24, 27 – ємності; 2, 5, 7, 9, 10, 12, 15, 19, 25, 26, 28 – відцентрові насоси; 3 – реактор дисперсійної коолігомеризації; 17 – реактор коолігомеризації в розчині; 21 – дистиляційний куб; 14, 22 – холодильники-конденсатори; 23 – сепаратор; 26 – паро-ежекторна установка; 13, 16, 20, 29 – плунжерні насоси.

потоки: I – вода; II – розчин стабілізатора у воді; III – фракція C₉; IV – ініціатор ПБ; V – фракція C₉ для приготування розчину ПБ; VI – водна фаза; VII – осаджувач; VIII – коолігомер I; IX – осаджувач на очистку; X – непрореаговані вуглеводні дисперсійного процесу; XI – непрореаговані вуглеводні для приготування розчину ініціатора; XII – ініціатор ГПБ; XIII – розчин ініціатора; XIV – коолігомеризат; XV – непрореаговані вуглеводні; XVI – атмосферний дистилат; XVII – до паро-ежекторної установки; XVIII – вакуумний дистилат; XIX – коолігомер II.

Процес дисперсійної коолігомеризації фракції C_9 проводять періодичним способом. Вода з ємності поз. 1 насосом поз. 2 подається в реактор дисперсійної коолігомеризації поз. 3. З ємності поз. 4 насосом поз. 5 у реактор подається 10%-й водний розчин стабілізатора (ПВС). Фракція C_9 з ємності поз. 6 насосом поз. 7 подається в реактор, туди ж з ємності поз. 8 насосом поз. 9 подається 10%-й розчин ініціатора ПБ у фракції C_9 . Реакційна суміш нагрівається до температури 353 К, теплообмін в реакторі відбувається за рахунок подачі водяної пари в оболонку реактора. Процес дисперсійної коолігомеризації проводиться впродовж 3 годин при постійному перемішуванні. Після завершення процесу перемішування припиняється і дисперсія розшаровується на водну і органічну фази. Водну фазу зі значною кількістю стабілізатора відділяють і насосом поз. 10 подають на очищення і використовують в наступних циклах дисперсійної коолігомеризації.

Надалі проводять осадження коолігомеру з розчину непрореагованих вуглеводнів (органічна фаза). Для цього в реактор поз. 3 з ємності поз. 11 насосом поз. 12 подається осаджувач (етанол). Суміш інтенсивно перемішують впродовж 0,5 год., після чого перемішування припиняють, а суміш відстоюється до осадження коолігомеру, який насосом поз. 13 відкачують з реактора і подають на приготування розчину. Далі з реактора дистиляцією відганяють осаджувач при температурі 352 К, реактор поз. 3 працює в режимі дистиляційного куба. Етанол конденсується в холодильнику-конденсаторі поз. 14 і насосом поз. 15 подається на стадію очищення.

Непрореаговані вуглеводні фракції C_9 насосом поз. 16 подають в реактор-коолігомеризатор поз. 17. У реактор з ємності поз. 18 насосом поз. 19 подається розчин ініціатора коолігомеризації (ГПБ). Процес коолігомеризації здійснюють при температурі 453 К при постійному перемішуванні в середовищі азоту впродовж 6 годин. Після закінчення процесу, коолігомеризат насосом поз. 20 подається у дистиляційний куб поз. 21.

Дистиляція непрореагованих вуглеводнів здійснюється у дві стадії: при атмосферному тиску та під вакуумом. Атмосферна дистиляція відбувається впродовж 3 - 4 годин при температурі 453 - 473 К, яка досягається шляхом подачі в змійовик кубу теплоносія. Зверху апарату поз. 21 у паровій фазі відбирається атмосферний дистилят, який відводиться через повітряний холодильник-конденсатор поз. 22, де конденсується і розділяється від несконденсованої фази у сепараторі поз. 23. Конденсат самопливом перетікає у ємність поз. 24 і відкачується насосом поз. 25. Після закінчення атмосферної дистиляції за допомогою пароежекторної установки в апараті поз. 26 створюється вакуум 60...90 кПа і при температурі 493 К відганяються висококиплячі вуглеводні та рідкі олігомери, які конденсуються у холодильнику-конденсаторі поз. 22 та, після сепаратора поз. 23, збираються в ємності поз. 27 і відкачуються насосом поз. 28. Коолігомер насосом поз. 29 подають на приготування розчину.

На основі результатів досліджень складено матеріальний баланс та розраховано витратні коефіцієнти двостадійного процесу коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 . Результатами випробовувань зразків коолігомерів, проведених у лабораторії ТОВ "Карпатнафтохім" (м. Калусь Івано-Франківської

обл.), встановлено їх відповідність вимогам ТУ У 6-05743160.020-99 та можливість використання як заміника олії у лакофарбовій промисловості.

ВИСНОВКИ

1. Одержано нові теоретичні та експериментальні результати, що дозволяють розв'язати важливу науково-технічну задачу – розробити технологію одержання коолігомерів дисперсійним методом на основі ненасичених вуглеводнів фракції C_9 рідких продуктів піролізу виробництв етилену в присутності органічних пероксидів.

2. За результатами проведених досліджень дисперсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 у присутності органічних пероксидів з'ясовано вплив природи і концентрації ініціаторів, температури, тривалості процесу, інтенсивності перемішування, природи і концентрації стабілізуючих агентів, природи дисперсійного середовища на вихід і фізико-хімічні характеристики одержаних коолігомерів.

3. На основі даних статистичної обробки результатів досліджень побудовано математичну модель процесу дисперсійної коолігомеризації. Визначено рівняння залежностей зміни виходу, кольору і ненасиченості коолігомеру від температури, концентрації ініціатора і об'ємної частки води.

4. Визначено оптимальні технологічні параметри процесу дисперсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 : співвідношення компонентів [дисперсна фаза (фракція C_9)] : [дисперсійне середовище (вода)] = 1:2; температура реакції - 353 К, тривалість проведення процесу - 3 год., концентрація ініціатора (пероксиду бензоїлу) – 1,0 % мас. (в перерахунку на фракцію C_9), концентрація стабілізатора суспензії (ПВС) – 0,1 % мас. (по відношенні до дисперсійного середовища), режим перемішування – 1800 об/хв., які дозволяють одержувати коолігомери з виходом 19,0 % мас. та задовільними фізико-хімічними характеристиками.

5. Встановлено, що коолігомеризацією непрореагованих вуглеводнів дисперсійного процесу при температурі 453 К, концентрації ініціатора ГПБ 1,0 % впродовж 6 годин можна одержати коолігомери з виходом 23,9...26,0 % мас. Таким чином, сумарний вихід продукту в дві стадії становить 39,7...41,1 % мас.

6. На основі даних хроматографічного, ІЧ-спектроскопічного та хімічного аналізів встановлено, що продукти, одержані дисперсійною коолігомеризацією містять у своєму складі ланки стирен-вінілтолуену. При коолігомеризації непрореагованих вуглеводнів дисперсійного процесу одержують циклопентадієн-стиренові коолігомери з незначною часткою ланок стирену.

7. Розроблено принципову технологічну схему процесу з можливістю одержання двох марок коолігомеру, що включає дисперсійну коолігомеризацію ненасичених вуглеводнів фракції C_9 з подальшою коолігомеризацією непрореагованих вуглеводнів. Складено матеріальний баланс та розраховано витратні коефіцієнти двостадійного процесу коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 .

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Оробчук О.М. Дослідження суспензійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 , ініційованої органічними пероксидами / О.М. Оробчук,

У.В. Фуч, Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. - 2013.- №5/6 (65). - С.39-42. (**Index Copernicus, РИНЦ**). (Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)

2. Оробчук О.М. Вивчення впливу дозування ініціатора на процес суспензійної коолігомеризації вуглеводневої фракції / О.М. Оробчук, Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. - 2014.- №4/6 (70). - С.14-18. (**Index Copernicus, РИНЦ**). (Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)

3. Субтельний Р.О. Суспензійна коолігомеризація вуглеводнів фракції C_9 з використанням гідропероксиду ізопропілбензолу / Р.О. Субтельний, О.М. Оробчук, Ю.А. Курташ, Б.О. Дзіняк // Вісник Національного університету „Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2012. - № 726. - С.187-189. (Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)

4. Оробчук О.М. Суспензійна коолігомеризація ненасичених вуглеводнів фракції C_9 ініційована пероксидом бензоїлу / О.М. Оробчук, Р.О. Субтельний, У.В. Фуч, Б.О. Дзіняк // Вісник Національного університету „Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2013. - № 761. - С.202-205. (Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)

5. Оробчук О.М. Вплив природи дисперсійного середовища на процес суспензійної коолігомеризації фракції C_9 / О.М. Оробчук, Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк // Вопросы химии и химической технологии. - 2014. - №1. - С.72-74. (Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)

6. Оробчук О.М. Двостадійний спосіб ініційованої коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 / О.М. Оробчук, Р.О. Субтельний, З.Ю. Мареш, Б.О. Дзіняк // Вісник Національного університету „Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2014. - №787. - С.153-157. (Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)

7. Пат. 97576 Україна, МПК C08F 2/04, C10G 50/00, C09D 5/22. Спосіб одержання нафтополімерної смоли: патент на корисну модель / О.М. Оробчук, У.В. Фуч, Б.О. Дзіняк, Р.О. Субтельний; заявник і патентовласник НУ «Львівська політехніка». - № u201409836; заявл. 08.09.2014; опубл. 25.03.2015. Бюл. № 6/2015. – 4 с. (Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)

8. Оробчук О.М. Коолігомери на основі рідких продуктів піролізу / О.М. Оробчук, Ю.А. Курташ, Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк // Дванадцята Всеукраїнська конференція з міжнародною участю студентів і аспірантів «Сучасні проблеми хімії»: тези доп., Київ 18-20 травня 2011 р – Київ, 2011. – С. 198. (Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)

9. Курташ Ю.А. Шляхи переробки побічних продуктів виробництва етилену / Ю.А. Курташ, О.М. Оробчук, Р.О. Субтельний, Д.Б. Кічура // Тринадцята

наукова конференція «Львівські хімічні читання - 2011»: тези доп., Львів 28 травня – 1 червня 2011 р – Львів, 2011. – С. Т29. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

10. Субтельный Р.А. Суспензионная коолигомеризация побочных продуктов процесса пиролиза / Р.А. Субтельный, О.М. Оробчук, Ю.А. Курташ, Б.О. Дзиняк // Материалы Международной научно-практической конференции "Нефтегазопереработка-2011". Уфа 24-27 мая 2011г. – Уфа, 2011. – С. 65-66. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

11. Фуч У.В. Дисперсійна коолигомеризація суміші ненасичених вуглеводнів з використанням водорозчинних ініціаторів / У.В. Фуч, О.М. Оробчук, Ю.А. Курташ, Р.О. Субтельний // Шоста Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення»: тези доп., Донецьк 12-15 березня 2012 р. – Донецьк, 2012. – С. 211. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

12. Субтельний Р.О. Суспензійна коолигомеризація вуглеводнів фракції C_9 з використанням гідро пероксиду ізопропілбензолу / Р.О. Субтельний, О.М. Оробчук, Б.Б. Лучка, Ю.А. Курташ // IV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології: тези доп., Київ 04-06 квітня 2012 р. – Київ, 2012. – С. 330. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

13. Оробчук О.М. Суспензійна коолигомеризація ненасичених вуглеводнів фракції C_9 типу «олія у воді» та «вода у олії»/ О.М. Оробчук, Р.О. Субтельний, У.В. Фуч, Б.О. Дзиняк // Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» (АРСТОС): тези доп., Львів 06-08 листопада 2012 р. – Львів, 2012. – С.59. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

14. Оробчук О.М. Дисперсионная коолигомеризация алкенилароматических мономеров C_8 - C_9 с использованием перекиси бензоила / О.М. Оробчук, Р.А. Субтельный, У.В. Фуч, Б.О. Дзиняк // Всероссийская молодежная научная школа «Химия и технология полимерных и композиционных материалов»: тези доп., Москва 26-28 ноября 2012 г. – Москва, 2012. – С. 232. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

15. Оробчук О.М. Коолигомеризація в суспензії вуглеводневої фракції C_9 з використанням пероксидних ініціаторів / О.М. Оробчук, З.Ю. Мареш, Б.В. Поліщук, Р.О. Субтельний // Чотирнадцята наукова конференція «Львівські хімічні читання - 2013»: тези доп., Львів 26-29 травня 2013 р. – Львів, 2013. – С. Т 22. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

16. Оробчук О.М. Дисперсионная коолигомеризация побочных продуктов процесса пиролиза / О.М. Оробчук, У.В. Фуч, Р.А. Субтельный // Олигомеры-2013: Труды XI Международной конференции по химии и физико-химии олигомеров. Т.2. / [отв. ред. - М.П. Березин].– Черногловка: ИПХФ РАН, 2013. – 265 с. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

17. Orobchuk O. The effect of the dispersion medium nature on the suspensive cooligomerization process of C_9 fraction / O. Orobchuk, I. Romankiv, B. Polishchuk, R. Subtelnyy // Chemistry and Chemical Technology: Proceedings of the 3rd International Conference of Young Scientists CCT-2013. – Lviv: Lviv Polytechnic Publishing House, 2013. – Electronic edition on CD-ROM. ISBN 978-617-607-517-2. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

18. Оробчук О. Ініційована коолігомеризація залишків фракції C_9 суспензійного процесу / О. Оробчук, З. Мареш, Л. Ревенко // XI Всеукраїнська конференція молодих вчених і студентів з фундаментальних проблем хімії: тез. доп., Харків 14-18 квітня 2014 р. – Харків, 2014. – С. 20. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

19. Оробчук О. Коолігомеризація в суспензії ненасичених вуглеводнів фракції C_9 з дозованою подачею ініціатора / О. Оробчук, Р. Субтельний, Б. Дзіняк // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: Матеріали VII Міжнародної науково-технічної конференції. – Львів: Національний університет «Львівська політехніка». - 2014. – С. 275-276. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

20. Оробчук О. Вплив дозування ініціатора на перебіг суспензійної коолігомеризації вуглеводневої фракції / О. Оробчук, Р. Субтельний, Б. Дзіняк // VII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»: тез. доп., Львів 19-24 травня 2014 р. – Львів, 2014. – С. 193. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

21. Дзіняк Б.О. Удосконалення технології коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 / Б.О. Дзіняк, Р.О. Субтельний, О.М. Оробчук, У.В. Фуч // Сучасні енергетичні установки на транспорті і технології та обладнання для їх обслуговування: Матеріали 5 Міжнародної науково-практичної конференції 01-03 жовтня 2014 р. - Херсон: Херсонська державна морська академія. – 2014. – С. 269-271. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

АНОТАЦІЯ

Оробчук О.М. Дисперсійна коолігомеризація суміші ненасичених вуглеводнів фракції C_9 . – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу. – Національний університет «Львівська політехніка» МОН України, Львів, 2015.

Дисертація присвячена розробленню основ технології дисперсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 рідких продуктів піролізу виробництва етилену. З'ясовано вплив основних чинників: природи і концентрації ініціатора, температури, тривалості процесу, інтенсивності перемішування, природи і концентрації стабілізуючих агентів, природи дисперсійного середовища на вихід і фізико-хімічні характеристики коолігомерів. Обрано оптимальні умови проведення дисперсійної коолігомеризації.

Встановлено основні закономірності коолігомеризації в розчині

непрореагованих вуглеводнів фракції та орієнтовний склад отриманих продуктів.

Розроблено технологічну схему двостадійного процесу одержання коолігомерів дисперсійним методом з подальшою коолігомеризацією в розчині непрореагованих вуглеводнів фракції C_9 .

Ключові слова: рідкі продукти піролізу, дисперсійна коолігомеризація, фракція C_9 , ініціатор, коолігомер.

АННОТАЦИЯ

Оробчук О.М. Дисперсионная коолигомеризация смеси непредельных углеводородов фракции C_9 . - На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 - технология продуктов органического синтеза. - Национальный университет «Львовская политехника» МОН Украины, Львов, 2015.

Диссертация посвящена разработке основ технологии дисперсионной соолигомеризации непредельных углеводородов фракции C_9 жидких продуктов пиролиза производства этилена.

Определино, что из ряда органических инициаторов наивысшую иницирующую способность в условиях проведения процесса проявил пероксид бензоила.

Изучено влияние температуры, продолжительности процесса на выход и основные характеристики соолигомеров. Показано, что интенсивность перемешивания дисперсионной системы и природа стабилизатора значительно влияют на состояние дисперсионной системы в ходе процесса и свойства продукта. Показана возможность использования осадителей в качестве дисперсионной среды.

Определены оптимальные технологические параметры процесса дисперсионной коолигомеризации непредельных углеводородов фракции C_9 . Математическим моделированием выведены корреляционные уравнения зависимостей выхода, цвета и ненасыщенности соолигомера от температуры, концентрации инициатора и объемной доли воды в рецептуре.

С целью увеличения выхода соолигомера предложено осуществлять коолигомеризацию в растворе углеводородов, не вступивших в реакцию на стадии дисперсионной коолигомеризации. Установлены основные закономерности коолигомеризации в растворе непрореагированных углеводородов фракции C_9 . С использованием химических и физико-химических методов исследования определен состав нефтеполимерной смолы.

Разработана технологическая схема двухстадийного процесса получения соолигомеров дисперсионной методом с последующей соолигомеризацией в растворе непрореагированных углеводородов фракции C_9 .

Ключевые слова: жидкие продукты пиролиза, дисперсионная соолигомеризация, фракция C_9 , инициатор, соолигомер.

SUMMARY

Orobchuk O.M. Dispersive cooligomerisation of mixture of C_9 fraction unsaturated hydrocarbons. – Manuscript.

Thesis for the PhD degree, specialty 05.17.04. – Technology of organic synthesis. – Lviv Polytechnic National University of Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2015.

The thesis is devoted to development of the technology bases of dispersive cooligomerization of C₉ fraction unsaturated hydrocarbons of liquid pyrolysis products of ethylene production. The influence of main factors such as initiator nature and its concentration, temperature, process time, mixing intensity, stabilizing agent nature and its concentration, dispersion medium nature on the yield and physical and chemical characteristics of cooligomers has been determined. The optimum conditions of dispersive cooligomerization have been chosen.

The basic regularities of cooligomerization in solution of residual unreacted hydrocarbons of the fraction and approximate composition of the resulting products have been determined.

A technological scheme of two-stage process of cooligomers obtaining by dispersion method with further cooligomerization solution of unreacted hydrocarbons of C₉ fraction has been designed.

Keywords: liquid pyrolysis products, dispersive cooligomerization, C₉ fraction, the initiator, cooligomer.