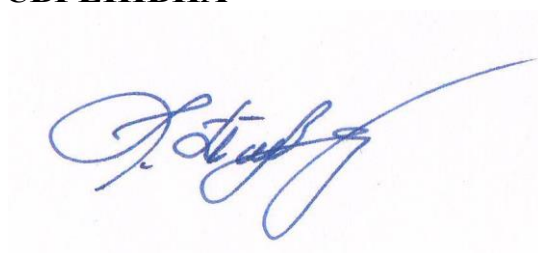


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

НИКУЛИШИН ІРЕНА ЄВГЕНІВНА



УДК 678.747+ 678.76+678:67.08:544.478

**НАУКОВІ ОСНОВИ І ТЕХНОЛОГІЯ КАТАЛІТИЧНОЇ
КООЛІГОМЕРИЗАЦІЇ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ ПРОЛІЗУ ВУГЛЕВОДНІВ**

05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Львів – 2015

Дисертацією є рукопис

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

Науковий консультант: доктор хімічних наук, професор,
заслужений діяч науки і техніки України
Піх Зорян Григорович,
завідувач кафедри технології органічних продуктів
Національного університету «Львівська політехніка»

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор,
член-кореспондент НАН України
Кучмій Степан Ярославович,
Інститут фізичної хімії імені Л.В.Писаржевського НАН
України, завідувач відділу фотохімії

доктор технічних наук, професор
Попов Євген Вадимович,
Інститут хімічних технологій
Східноукраїнського
національного університету імені Володимира Даля,
завідувач кафедри екології

доктор технічних наук, професор,
заслужений винахідник України
Стухляк Петро Данилович,
Тернопільський національний технічний
університет імені Івана Пулюя,
декан факультету комп'ютерних технологій

Захист відбудеться «09» жовтня 2015 року о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті «Львівська політехніка»
(79013, м. Львів-13, 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 «31» серпня 2015 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.07, д.т.н.



Б.О. Дзіняк

Актуальність теми. За сучасного розвитку нафтохімічних виробництв, завдяки збільшенню потужностей піролізних установок, одержують достатньо велику кількість рідких побічних продуктів піролізу (РПП), частка яких, залежно від виду сировини, становить 25-30 %. Тому увага дослідників звернута до пошуку напрямків кваліфікованого використання ненасичених вуглеводнів РПП, що є необхідною умовою для забезпечення рентабельності та безвідходності етиленових виробництв. Одержання синтетичних коолігомерів, відомих як нафтополімерні смоли (НПС), є раціональним методом застосування піролізних фракцій, за якого можливе глибоке комплексне перероблення нафти, що дозволяє знизити вартість етилену. У зв'язку з цим дуже важливим є розроблення нових технологій, які б дозволяли використовувати різноманітну сировинну базу для отримання НПС та розширювати їх асортимент, і при цьому відповідали вимогам: нескладність технології, доступність сировини, низька вартість технологічного обладнання, пожежо- та вибухобезпечність, відсутність високих та низьких температур, тиску, яким у цілому відповідає одержання НПС методом каталітичної коолігомеризації.

Враховуючи світові тенденції щодо розвитку катіонних та йонно-координаційних методів у галузі синтезу нафтополімерних смол, доцільним є пошук нових ефективних каталітичних систем для коолігомеризації складних мономерних сумішей. Отже, актуальним завданням є створення технології нафтополімерних смол коолігомеризацією вуглеводневих фракцій рідких продуктів піролізу з використанням гомогенних та гетерогенних каталізаторів, що забезпечить раціональне використання побічних продуктів нафтохімічних виробництв.

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

Тема дисертаційної роботи відповідає науковому напрямку кафедри технології органічних продуктів Національного університету “Львівська політехніка” – “Теоретичні основи створення високоефективних ініціюючих і каталітичних систем та процесів селективних перетворень органічних сполук з метою одержання мономерів і полімерів”. Робота виконана у рамках Держбюджетних науково-дослідних робіт “Дослідження активності олефінів та дієнів у реакціях кополімеризації фракцій C_5 і C_9 побічних продуктів виробництва етилену та хімічної модифікації нафтополімерних смол” (№ державної реєстрації 0100U000483), “Наукові основи процесів одержання кисневмісних сполук і полімерних продуктів з олефінівмісних сумішей” (№ державної реєстрації 0102U001195), “Наукові основи процесів одержання біфункціональних мономерів і синтезу олігомерних продуктів з функціональними групами” (№ державної реєстрації 0104U002320).

Мета і задачі досліджень.

Метою роботи є розроблення наукових основ і створення технології нафтополімерних смол на основі фракцій рідких побічних продуктів піролізу вуглеводнів з використанням гомогенних і гетерогенних каталізаторів.

Задачі досліджень:

- провести системні комплексні дослідження процесів гомогенно-каталітичної та гетерогенно-каталітичної коолігомеризації вуглеводнів фракцій C_5 , C_9 і важкої смоли піролізу етиленових виробництв та скипидару;
- розробити каталітичні системи процесів коолігомеризації фракцій рідких продуктів піролізу;

- встановити закономірності гомогенно-каталітичної коолігомеризації вуглеводнів фракції C_5 , фракції C_9 рідких продуктів піролізу; з'ясувати характер впливу основних чинників (температури, тривалості реакції, природи, співвідношення компонентів каталітичної системи та концентрації каталізаторів) на вихід і фізико-хімічні характеристики одержаних коолігомерів;
- встановити закономірності гомогенно-каталітичної коолігомеризації суміші фракцій C_5 і C_9 ; з'ясувати вплив співвідношення компонентів сировини на перебіг реакції;
- встановити закономірності процесу гетерогенно-каталітичної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 рідких продуктів піролізу; визначити взаємозв'язок між основними властивостями гетерогенних каталізаторів та їх ефективністю в процесі коолігомеризації;
- визначити вплив каталізаторів (гомогенні, гетерогенні системи) на перебіг коолігомеризації та характеристики нафтополімерних смол;
- встановити закономірності коолігомеризації індивідуальних вуглеводнів (основних олігомерутворюючих компонентів сировини) та їх сумішей у присутності каталізаторів різної природи;
- вибрати оптимальні технологічні параметри процесів коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_5 , фракції C_9 , суміші фракцій C_5 та C_9 рідких продуктів піролізу з використанням гомогенних та гетерогенних каталізаторів;
- визначити оптимальні технологічні параметри процесу гомогенно-каталітичної коолігомеризації компонентів важкої смоли піролізу (ВСП) та суміші ненасичених вуглеводнів фракції C_9 та ВСП;
- встановити закономірності каталітичної коолігомеризації мономерів фракцій C_5 , C_9 та терпенів скипидару у присутності гомогенних та гетерогенних каталізаторів;
- встановити склад отриманих продуктів хімічними та спектральними методами дослідження;
- створити технологію нафтополімерних смол каталітичною коолігомеризацією фракцій рідких продуктів піролізу;
- вивчити властивості отриманих коолігомерів та визначити напрямки використання одержаних продуктів.

Об'єкт дослідження – перероблення побічних продуктів піролізу вуглеводнів.

Предмет дослідження – одержання нафтополімерних смол коолігомеризацією ненасичених вуглеводнів побічних продуктів етиленових виробництв у присутності гомогенних та гетерогенних каталітичних систем.

Методи дослідження. Основні експериментальні результати роботи одержано за допомогою сучасних методів дослідження:

фізичних – визначення густини, в'язкості, температури розм'якшення, кольору, розчинності, сумісності, молекулярної маси, водопоглинання, твердості;

хімічних – визначення бромного числа, епоксидного числа, концентрації активних центрів;

фізико-хімічних – газорідинна хроматографія, мас-спектрометрія, термогравіметричний аналіз, адсорбція, електронна мікроскопія, гель-проникна хроматографія, ІЧ-, ^1H -ЯМР-, Раман-спектроскопія, енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія.

Наукова новизна одержаних результатів:

- розроблено наукові основи технології нафтополімерних смол каталітичною коолігомеризацією вуглеводневих фракцій рідких побічних продуктів етиленових виробництв;
- визначено закономірності впливу каталізаторів – гомогенних систем на основі каталізаторів Фріделя-Крафтса та гетерогенних алюмосилікатних матеріалів (активованих глин) на перебіг та технологічні показники процесів коолігомеризації вуглеводнів фракцій рідких продуктів піролізу;
- встановлено закономірності коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_5 , фракції C_9 рідких продуктів піролізу у присутності гомогенних каталітичних комплексів: з'ясовано залежності виходу та фізико-хімічних характеристик аліфатичних (C_5) та ароматичних (C_9) нафтополімерних смол від температури та тривалості реакції, будови і концентрації каталізатора; вперше встановлено зв'язок між будовою естерів (компонентів гомогенних каталітичних комплексів) та їх ефективністю в реакції коолігомеризації;
- вперше одержано експериментальні дані та обґрунтовано вплив будови та співвідношення компонентів гомогенного каталітичного комплексу, складу сировини на перебіг реакції коолігомеризації суміші фракцій C_5 і C_9 ;
- вперше обґрунтовано використання алюмосилікатних матеріалів як каталізаторів коолігомеризаційних процесів та встановлено закономірності коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 з використанням гетерогенних каталізаторів природного походження; виявлено взаємозв'язок між характеристиками гетерогенних каталізаторів (величинами доступної питомої площі поверхні, концентрацією їх поверхневих активних центрів) та виходом і властивостями одержаних нафтополімерних смол. Доведено, що гетерогенні каталізатори забезпечують олігомеризацію дициклопентадієну за норборненовим подвійним зв'язком та за метатезисним механізмом із розкриттям норборненового циклу;
- встановлено кінетичні параметри каталітичної гомо- та коолігомеризації стирену та дициклопентадієну (основних олігомерутворюючих компонентів фракції C_9) у присутності каталізаторів різної природи;
- встановлено закономірності каталітичної коолігомеризації компонентів важкої смоли піролізу. Вперше на основі вуглеводневої фракції C_9 та важкої смоли піролізу катіонною коолігомеризацією суміші компонентів одержано нафтополімерну смолу, що складається з полімеризаційних та поліконденсаційних фрагментів;
- вперше одержано результати щодо закономірностей каталітичної коолігомеризації вуглеводнів фракцій C_5 , C_9 та терпенів скипидару як сировини для одержання НПС із високою молекулярною масою та здатністю

до подальшої модифікації з використанням гомогенних та гетерогенних каталізаторів;

- хімічними та фізико-хімічними методами одержано додаткові дані про склад та структуру отриманих коолігомерів.

Практичне значення одержаних результатів:

- розроблено ефективні гомогенні та гетерогенні каталітичні системи процесів коолігомеризації вуглеводнів рідких продуктів піролізу;
- створено технологію аліфатичної нафтополімерної смоли коолігомеризацією вуглеводнів фракції C₅ рідких продуктів піролізу за участю гомогенного каталітичного комплексу алюміній хлориду з етилацетатом у середовищі ксилену, дослідно-промислово апробацію якої проведено у 2004 році на діючому технологічному обладнанні ДП “Орісіл” (м. Калуш), що підтверджено актом від 24.02.2004 р.;
- створено технологію нафтополімерної смоли коолігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракції C₉ у присутності гетерогенного каталізатора - активованої бентонітової глини. За результатами випробувань одержаних за цією технологією зразків НПС, проведених у 2013 році лабораторією ТОВ “Карпатнафтохім” (м. Калуш), встановлено їхню відповідність вимогам до компонентів лакофарбових композицій, що підтверджено актом від 14.01.2013 р.;
- створено технологію аліфатично-терпенової нафтополімерної смоли коолігомеризацією вуглеводнів фракції C₅ рідких продуктів піролізу та терпенів скипидару. Лабораторією ПАТ “Завод тонкого органічного синтезу “Барва” (м. Івано-Франківськ) у 2014 році проведено випробування одержаних зразків НПС і встановлено їхню відповідність вимогам до компонентів лакофарбових композицій, що підтверджено актом від 05.03. 2014 р.;
- створено технологію коолігомерної темної нафтополімерної смоли на основі фракції C₉ та важкої смоли – продукту піролізу сировини, дослідно-промислово апробацію якої у 2014 році проведено на діючому обладнанні ПАТ “Завод тонкого органічного синтезу “Барва” (м. Івано-Франківськ), що підтверджено актом від 29.09.14 р.;
- показано, що використання гомогенного каталітичного комплексу на основі алюміній хлориду з етилацетатом у середовищі ксилену в процесі коолігомеризації вуглеводнів фракції C₉ дозволило на 80...170 К та 6...47 год зменшити температуру та тривалість процесу, порівняно з відомими технологіями, за одночасного зростання виходу нафтополімерних смол на 9,0...33,0 % мас.;
- на основі одержаних гетерогенно-каталітичним способом нафтополімерних смол отримано коолігомери із епоксидними групами. Створено епоксинафтополімерні композиції, що характеризуються високим вмістом гель-фракції (до 97,0 % мас.), твердістю (0,71÷0,90 відн.од.), високою водостійкістю та стійкістю до дії агресивних середовищ;

- показано, що коолігомеризацією терпенових мономерів скипидару та ненасичених вуглеводнів фракцій C₅ і C₉ отримано нафтополімерні смоли з високою молекулярною масою (1120...2700);
- встановлено можливість використання одержаних коолігомерних темних нафтополімерних смол (КТНПС) як ефективних компонентів швидкотвердної бітумно-латексної емульсії, випуск дослідно-промислової партії якої здійснено у 2014 році на Дільниці ДПЦ “Техноресурс” (м.Львів), що підтверджено актом від 12.11.14 р. З використанням КТНПС одержано нафтобітумні композиції, що мають на 44,4 – 54,4 % мас. кращу адгезію до металу у порівнянні з немодифікованим бітумом ізоляційним. При цьому відсутність стадії вилучення каталізатора спрощує технологію коолігомерних темних нафтополімерних смол, здешевлює і собівартість НПС, і модифікацію бітумів;
- підтверджено доцільність використання одержаних нафтополімерних смол як компонентів лакофарбових матеріалів, епоксинафтополімерних, нафтобітумних композицій, а відпрацьованого каталізатора – активованої бентонітової глини – як компонента керамзитів.

Результати дисертаційної роботи використовуються у навчальному процесі кафедри технології органічних продуктів Національного університету “Львівська політехніка” в теоретичних та лабораторних заняттях з дисципліни “Технологія продуктів органічного синтезу”, курсовому та дипломному проектуванні студентів спеціальності 8.05130102 “Хімічні технології органічних речовин”.

Особистий внесок здобувача є визначальним на всіх етапах досліджень і полягає у: науковому обґрунтуванні мети і формулюванні завдань даної роботи; плануванні та виконанні основного масиву експериментальних досліджень; теоретично-обґрунтованому поясненні та узагальненні одержаних експериментальних результатів; виборі напрямків практичної реалізації результатів наукового дослідження та їх промислового випробуванні. Результати досліджень на різних етапах виконання роботи обговорювалися з науковим консультантом - д.х.н., проф. Піхом З.Г.

Експериментальні дані, одержані особисто автором, є найважливішою складовою частиною опублікованих наукових праць, в яких викладено результати дисертаційної роботи. Співавторами публікацій також є науковці, разом з якими проводилося вивчення процесів одержання коолігомерів на основі вуглеводневих фракцій рідких продуктів піролізу етиленових виробництв.

Фізико-хімічні дослідження проведені у співпраці з проф. В. Урбаняком (Prof. Dr. hab. Włodzimierz Urbaniak), Університет ім. Адама Міцкевича, м. Познань, Польща; проф. В. Франусом (Prof. dr. hab. Inz. Wojciech Franus), Політехніка Любельська, м. Люблін, Польща; проф. А. Піхом (Prof. Dr. rer. nat. Andrij Pich), Рейнсько - Вестфальський технічний університет, м. Аахен, Німеччина.

Вклад автора у вирішення завдань, які виносяться на захист, є основним.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертації представлялись, обговорювались та опубліковані в матеріалах міжнародних і вітчизняних конференцій та симпозіумів: VII, VIII Українських конференціях з високомолекулярних сполук (м. Київ, 1996, 2003 р.р.); IV міжнародній конференції

“Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів-Корозія ’98” (м Львів, 1998 р.); I, II, III, IV, V, VI та VII науково-технічних конференціях “Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості” (м. Львів, 1998, 1999, 2004, 2007, 2009, 2012, 2014 р.р.); XVIII, XIX Українських конференціях з органічної хімії (м. Дніпропетровськ, 1998, 2001 р.р.); VII, VIII, XI, XII та XIII наукових конференціях “Львівські хімічні читання” (м. Львів, 1999, 2001, 2007, 2009, 2011 р.р.); VI науково - практичній конференції “Нафта і газ України-2000” (м. Івано-Франківськ, 2000 р.); IV Міжнародній конференції з хімії нафти і газу (м.Томськ, РФ, 2000 р.); II Західноукраїнському Симпозіумі з адсорбції та хроматографії (м. Львів, 2000 р.); Всеросійських конференціях з міжнародною участю “Актуальные проблемы нефтехимии” (м. Москва, РФ, 2001, 2006 р.р.); III міжнародній Санкт-Петербурзькій конференції молодих вчених “Современные проблемы науки о полимерах” (м. Санкт-Петербург, РФ, 2007 р.); Міжнародних науково-практичних конференціях “Нефтегазопереработка и нефтехимия” (м. Уфа, РФ, 2003, 2007 р.р.); III Всеукраїнській конференції “Домбровські хімічні читання - 2007” (м. Тернопіль, 2007 р.); II Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених (м. Київ, 2007 р.); Міжнародній науково-практичній конференції “Современные направления теоретических и прикладных исследований” (м. Одеса, 2008 р.); II Міжнародній науково-практичній конференції “Scientific Industry of the European continent” (м. Прага, Чехія, 2008 р.); Міжнародних науково-практичних конференціях “Rekultywacja i rewitalizacja terenów zdegradowanych” (м. Пуцк, м. Юрата, Польща, 2009, 2011 р.р.); V Всеросійській Каргинській конференції “Полимеры — 2010” (м. Москва, РФ, 2010 р.); I, II Міжнародних конференціях студентів, аспірантів і молодих вчених ССТ (м. Львів, 2010, 2011 р.р.); XVII Міжнародному симпозіумі по гомогенних каталізаторах (м.Познань, Польща, 2010 р.); IV Міжнародній конференції по хімії та фізико-хімії олігомерів “Олигомеры-2011” (м. Казань, Росія, 2011 р.), V Міжнародній конференції “Сучасні проблеми фізичної хімії” (м. Донецьк, 2011 р.); Міжнародних науково-практичних конференціях “Integrated Waste Management” (м. Ридзина, м.Познань, Польща, 2011, 2014 р.р.); Міжнародних екологічних форумах “Поводження з відходами. Цивілізаційні виклики” (м. Львів, 2012, 2013 р.р.); Міжнародній науковій конференції “Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин” (АРСТОС) (м. Львів, 2012 р.); XIII Українській конференції з високомолекулярних сполук (м. Київ, 2013 р.); Міжнародній науково-технічній конференції “International Academic Conference of Young Scientists” (м. Львів, 2013).

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи висвітлений у 49 наукових публікаціях, у тому числі у 29 статтях у наукових фахових виданнях, з яких 7 – у виданнях іноземних держав та 6 – у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз, 2 патентах України на корисну модель та 18 тезах конференцій.

Структура та об’єм роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, основної частини (сім розділів), висновків, списку використаних джерел літератури (450 найменувань), 32 додатків; містить 90 рисунків і 88 таблиць. Повний обсяг дисертації – 432 сторінки; обсяг, який займають ілюстрації, таблиці, список використаних джерел і додатки - 157 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і задачі досліджень, відображено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, відзначено особистий внесок здобувача в наукові праці, опубліковані зі співавторами, зазначено наукові конференції та симпозиуми, на яких апробовані результати досліджень, вказано кількість наукових праць, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації, зокрема й у виданнях іноземних держав та виданнях, що належать до наукометричних баз даних.

У **першому** розділі проведено критичний аналіз та узагальнення літературних даних щодо сучасних методів перероблення побічних продуктів піролізу вуглеводнів, сировини для виробництва нафтополімерних смол, зроблено детальний огляд технологічних аспектів та каталізаторів, які застосовуються у цих процесах, галузі використання НПС. Виокремлено і аргументовано як найперспективніші технології каталітичної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів рідких продуктів піролізу. Сформульовано основні завдання дисертаційної роботи.

У **другому** розділі наведено характеристики сировини, каталізаторів та реактивів, які використано у дослідженнях при виконанні дисертаційної роботи. Подано методики синтезу гомогенних каталітичних комплексів (КК), активації та визначення характеристик гетерогенних каталізаторів, методики експериментів, аналізів і розрахунків за результатами досліджень.

У **третьому** розділі подано результати дослідження закономірностей гомогенно-каталітичної коолігомеризації вуглеводнів фракції C₅, фракції C₉, а також суміші фракцій C₅ і C₉.

У **четвертому** розділі відображено результати дослідження гетерогенно-каталітичної рідиннофазної коолігомеризації ненасичених компонентів фракції C₉. Нова технологія одержання НПС, яка базується на використанні алюмосилікатних матеріалів, дозволяє уникнути стадії дезактивації каталізатора. Вказані сполуки є недорогими та доступними, так як в Україні присутні родовища глин та цеолітів.

У **п'ятому** розділі розглянуто закономірності каталітичної коолігомеризації: індивідуальних вуглеводнів та їх модельних сумішей; вуглеводнів фракцій C₅, C₉ та скипидару; компонентів важкої смоли піролізу (ВСП); суміші ненасичених вуглеводнів фракції C₉ та ВСП; інден-кумаронової фракції – побічного продукту коксохімічних виробництв; хімічної модифікації НПС.

У **шостому** розділі відображено результати досліджень властивостей композиційних матеріалів на основі отриманих нафтополімерних смол, встановлено характер впливу чинників на процес структурування епоксинафтополімерних композицій, вивчено фізико-механічні, адгезійні характеристики модифікованих бітумних композицій, досліджено їх мікробіологічну стійкість.

У **сьомому** розділі: наведені технологічні аспекти одержання нафтополімерних смол та напрями їх практичного застосування; представлені технологічні схеми процесів одержання каталітичних систем та НПС, техніко-економічне обґрунтування їх виробництва з використанням розроблених каталізаторів; розраховано матеріальні баланси процесів; здійснено порівняльну оцінку методів синтезу нафтополімерних смол; подано результати впровадження і промислових випробувань розроблених процесів.

Гомогенно-каталітична коолігомеризація ненасичених вуглеводнів фракцій C₅, C₉

Найважливішими чинниками процесу одержання нафтополімерних смол каталітичним методом є: склад фракції, загальна концентрація мономерів, їх співвідношення у реакційній суміші, природа та концентрація каталізатора, температура та тривалість процесу. Використання кислот Льюїса (“класичних” каталізаторів Фріделя-Крафтса) з метою одержання НПС пов’язане з труднощами технологічного характеру: чутливість каталізатора до вмісту вологи, висока корозійна агресивність, складність дозування сипких та газоподібних сполук.

Застосування гомогенних каталітичних комплексів на основі кислот Льюїса має ряд переваг: доступність, легкість та точність дозування у промислових умовах, рівномірність розподілу в реакційному середовищі, тривале збереження каталітичної активності, забезпечення високого виходу НПС, можливість ведення коолігомеризації у гомогенному середовищі та варіювання в достатньо широких межах параметрів процесу і, відповідно, властивостей отриманих смол.

Одержання аліфатичних НПС гомогенно-каталітичною коолігомеризацією вуглеводнів фракції C₅ здійснено при тиску до 0,1 МПа в діапазоні температур 273-313 К. Вказані умови технологічно є значно вигіднішими, порівняно з процесами термічної чи ініційованої коолігомеризації. Як складові каталітичних комплексів вивчено: основний компонент - алюміній хлорид (AlCl₃) - промисловий каталізатор Фріделя-Крафтса; естери кислот (Ест): етилацетат (ЕА); бутилацетат (БА); бутилпропіонат (БП); бутилстеарат (БС); етилкаприлат (ЕК), алілацетат (АА), вінілацетат (ВА). Як середовище для утворення каталітичної системи обрано ксилен (КС) – компонент фракції C₉ та атмосферного дистиляту (побічного продукту виробництва НПС).

Встановлено оптимальне мольне співвідношення компонентів каталітичної системи: AlCl₃ : Ест : КС = 1,0 : 0,5 : 2,0. З’ясовано, що найвищого виходу аліфатичних (C₅) НПС (43,5 % мас.) можна досягти, застосовуючи комплекс алюміній хлориду з ЕА концентрацією 1,0 % мас. (у перерахунку на сировину, температура реакції – 273 К, табл.1). Вихід нафтополімерних смол обчислено як відсоткову частку маси отриманого коолігомеру від маси сировини. Одержано світлі (колір - 30 мг I₂/100 см³) продукти з молекулярною масою 1570 та температурою розм’якшення (T_p) 346 К.

Встановлено, що зростання температури реакції від 273 до 313 К супроводжується зменшенням виходу НПС. За температури 273 К в отриманій смолі переважають 1,2-аддукти поліізопрену, а в інтервалі температур 293-313 К домінують продукти 1,4-приєднання, що підтверджено результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень. Усі одержані аліфатичні НПС мають достатньо високу молекулярну масу (1400...1620), при цьому спостерігається характерне для катіонної коолігомеризації зменшення молекулярної маси НПС при підвищенні температури реакції (табл. 1). Основні олігомерутворювальні компоненти фракції C₅ найінтенсивніше коолігомеризуються впродовж 0,3 – 1,0 год. від початку реакції (табл. 2). В результаті проведених досліджень визначено оптимальні технологічні параметри процесу коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₅: вміст

гомогенного каталітичного комплексу алюміній хлориду з етилацетатом в середовищі ксилену - 1,0 % мас., тривалість коолігомеризації – 0,75 год., температура реакції – 293 К.

Таблиця 1

Залежність виходу та фізико-хімічних показників аліфатичних НПС від температури реакції (сировина – фракція С₅;

$AlCl_3:EA:KC = 1,0:0,5:2,0$ (мольн.); $C_{кат.} = 1,0$ % мас.; $\tau = 0,75$ год.)

Найменування показників	Температура коолігомеризації, К					
	273	283	293	298	303	313
Вихід НПС, % мас.	43,5	38,1	31,2	30,8	30,1	27,8
Молекулярна маса НПС	1570	1560	1550	1520	1500	1480
Бромне число НПС, г Br ₂ /100 г	37,1	36,2	36,0	31,0	25,2	24,8
Температура розм'якшення НПС, К	346	351	357	358	361	363
Колір НПС, мг I ₂ /100 см ³	30	30	30	60	60	60

Таблиця 2

Залежність виходу та фізико-хімічних показників аліфатичних НПС від тривалості реакції (сировина – фракція С₅;

$AlCl_3 : EA : KC = 1,0 : 0,5 : 2,0$ (мольн.); $C_{кат.} = 1,0$ % мас.; $T = 293$ К)

Найменування показників	Тривалість коолігомеризації, год.						
	0,1	0,3	0,5	0,75	1,0	1,5	2,0
Густина коолігомеризату, кг/м ³	758	789	813	850	847	851	849
Вихід НПС, % мас.	22,3	28,7	30,8	31,2	30,5	30,7	29,2
Молекулярна маса НПС	1620	1600	1570	1550	1470	1450	1400
Бромне число НПС, г Br ₂ /100 г	27,0	32,6	34,3	36,0	36,6	37,4	37,9
Температура розм'якшення НПС, К	328	337	349	357	359	361	363
Колір НПС, мг I ₂ /100 см ³	10	10	10	30	30	30	60

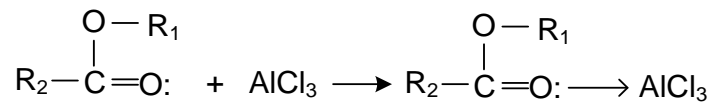
Порівняння ефективності гомогенних каталітичних систем на основі алюміній хлориду в реакції *коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції С₉* показує, що за активністю комплекси хлориду алюмінію з етил-, аліл- та вінілацетатами, метил- і бутилпропіонатами співставимі і дозволяють одержувати НПС з високими виходами (54,8 ... 57,4 % мас.) (табл. 3). При цьому величина молекулярної маси смол є найвищою у присутності ацетатних каталітичних комплексів (з EA - 1370; з AA - 1390; з BA - 1290; з БА - 1360).

Найефективнішим є каталітичний комплекс алюміній хлориду з етилацетатом у середовищі ксилену, в присутності якого одержано смолу з максимальним виходом та високими фізико-хімічними показниками. Цей комплекс характеризується простотою одержання, стабільністю і рекомендований для промислового використання.

Вихід та фізико-хімічні показники НПС, одержаних у присутності гомогенних каталітичних комплексів алюміній хлориду з естерами (сировина – фракція С₉; AlCl₃ : Ест : КС = 1,0 : 0,5 : 2,0 (мольн.); C_{кат.} = 3,0 % мас., T = 353 K, τ = 3 год.)

Комплекс/ Ester	Вихід НПС, % мас.	ММ НПС	Колір НПС, мг I ₂ /100 см ³	T _p , K
Етилацетат (ЕА)	57,4	1370	100	341
Бутилацетат (БА)	53,0	1360	100	345
Алілацетат(АА)	55,2	1390	100	343
Вінілацетат (ВА)	54,9	1290	100	344
Пропілацетат (ПА)	53,8	1260	100	339
Ізопропілацетат (ІПА)	49,9	1190	100	342
Бутилпропіонат (БП)	54,8	1250	100	343
Метилпропіонат (МП)	56,1	1160	100	344
Етилбутират (ЕБ)	49,3	1100	100	342
Бутилстеарат (БС)	42,5	1060	120	346
Етилкаприлат (ЕК)	48,8	1390	120	344

При отриманні каталітичних комплексів на основі алюміній хлориду та естерів йонна система кислота – основа Льюїса має наступну структуру:



R₁ і R₂ – CH₃, C₂H₅, *n*-C₃H₇, *i*-C₃H₇; *n*-C₄H₉; *n*-C₅H₁₁; CH₂=CH-; CH₂=CH-CH₂-; *n*-C₁₆H₃₃, відповідно.

За незмінних каталізатора (AlCl₃) та середовища (ксілену) утворення катіонів, їх стабільність і ефективність коолігомеризації (вихід НПС) залежить від розміру радикалу кислотної компоненти R₂ естеру. Відтак, за величиною виходу НПС оцінювали ефективність каталітичних комплексів, при цьому досліджені естери утворюють ряд:

ацетати > пропіонати > бутирати > каприлати > стеарати.

З'ясовано, що серед ацетатних естерів як компонентів каталітичних систем ряд активності є таким: етилацетат > алілацетат > вінілацетат > пропілацетат > бутилацетат > ізопропілацетат.

Досліджено закономірності гомогенно-каталітичної *коолігомеризації суміші фракцій С₅ та С₉* РПП. Встановлено, що при збільшенні у реакційному середовищі кількості фракції С₅ від 10 до 50 % мас. густина коолігомеризату та вихід смол зменшуються (1001...939 кг/м³ та 61,5...29,0 % мас.) в результаті перебігу реакції дієнового синтезу - димеризації ненасичених сполук фракції С₅ (табл.4). Одержані димери вилучають на стадії дистиляції. При цьому бромне число коолігомеру

зростає до 40,1 г Br₂/100 г за одночасного зменшення температури розм'якшення до 326 К.

Збільшення у коолігомерній (C₅-C₉) НПС кількості ланок ізопрену, вміст якого у фракції C₅ становить ≈ 15,0 % мас., сприяє одержанню пластичнішого продукту з нижчою температурою розм'якшення. За рахунок нагромадження у смолі поліізопрену (при зростанні вмісту фракції C₅ у реакційній суміші понад 40 % мас.) збільшується й молекулярна маса одержаних смол (табл. 4). Коолігомерну (C₅-C₉) НПС, яка відповідає вимогам ТУ У 6-05743160.020-99 «Смола нафтополімерна лакофарбова синтетична», одержано за співвідношення фракцій [C₅]:[C₉] = 10:90 % мас. з виходом 61,5 % мас. та характеристиками: молекулярна маса – 510, показник кольору–100 мг I₂/100 см³, температура розм'якшення – 369 К. Порівняння показника кольору коолігомерів свідчить про те, що при зміні співвідношення фракцій [C₅]:[C₉] від 20:80 до 40:60 % мас. колір НПС зростає від 130 мг I₂/100 см³ до 160 мг I₂/100 см³), що є перешкодою для їх подальшого застосування у лакофарбовій промисловості.

Таблиця 4

Залежність густини коолігомеризату, виходу та фізико-хімічних показників коолігомерних (C₅-C₉) НПС від величини масового співвідношення фракцій [C₅]:[C₉] (AlCl₃ : EA : KC; C_{кат.} = 3,0 % мас., T = 343 К, τ = 3,0 год.)

[C ₅]:[C ₉], % мас.	Вихід НПС, % мас.	Густина коолігомеризату, кг/м ³	Бромне число НПС, г Br ₂ /100 г	ММ НПС	Колір НПС, мгI ₂ /100 см ³	T _p , К
10 : 90	61,5	1001	15,0	510	100	369
20 : 80	49,0	970	28,3	550	130	354
30 : 70	39,2	946	28,9	830	130	349
40 : 60	30,5	941	34,7	1000	160	336
50 : 50	29,0	939	40,1	1270	160	326

За величини співвідношення фракцій [C₅]:[C₉] = 30 : 70 % мас. одержано коолігомерну (C₅-C₉) НПС з виходом 39,2 % мас. і бромним числом 28,9 г Br₂/100 г, що дозволяє здійснювати її подальшу модифікацію (табл. 4). З'ясовано, що зростання температури коолігомеризації від 333 до 343 К позитивно впливає на перебіг реакції та сприяє збільшенню виходу НПС. Одержані при C_{кат.} = 2,0 % мас. коолігомерні (C₅-C₉) НПС характеризуються показником кольору 100 мг I₂/100 см³. Проте задовільних виходів смоли не досягнуто (19,2 % мас.) (табл. 5). Встановлено, що використання високих концентрацій каталітичного комплексу (понад 3,0 % мас.) є недоцільним, так як вихід НПС зростає незначно (на 0,6...6,1 % мас.), а показник кольору збільшується на 30 мг I₂/100 см³.

За результатами досліджень коолігомеризації суміші вуглеводнів фракцій C₅ і C₉ у присутності гомогенних каталітичних систем встановлено, що достатньо високих виходів коолігомерів досягнуто при використанні усіх естерів як компонентів каталітичних комплексів (табл. 6).

Таблиця 5

Залежність густини коолігомеризату, виходу та фізико-хімічних показників коолігомерних (C₅-C₉) НПС від концентрації гомогенного каталітичного комплексу (AlCl₃ : EA : KC; T = 343 K, τ = 3,0 год.)

C _{кат.} , % мас.	Вихід НПС, % мас.	Густина коолігомеризату, кг/м ³	Бромне число НПС, г Br ₂ /100 г	ММ НПС	Колір НПС, мгI ₂ /100 см ³	T _p , K
2,00	19,2	925	30,0	850	100	341
2,25	25,3	931	31,2	840	120	342
2,50	31,0	936	30,1	840	130	344
2,75	37,7	941	26,8	830	130	347
3,00	39,2	946	28,9	830	130	349
3,25	39,8	953	23,3	790	140	351
3,50	40,0	961	16,7	730	160	353
3,75	42,7	968	11,9	690	160	354
4,00	45,3	975	9,4	630	160	356

Таблиця 6

Густина коолігомеризату, вихід та фізико-хімічні показники коолігомерних (C₅-C₉) НПС, одержаних у присутності гомогенних каталітичних комплексів ([C₅]:[C₉] = 30:70 % мас.; AlCl₃:Ест:КС=1,0:0,5:2,0 (мольн.); C_{кат.}=3,0 % мас.; T=343 K, τ=3,0 год.)

Найменування показників	Естери – компоненти КК				
	EA	BA	BP	AA	VA
Вихід НПС, % мас.	39,2	35,7	34,8	35,5	29,8
Густина коолігомеризату, кг/м ³	946	958	934	945	937
Бромне число НПС, г Br ₂ /100г	28,9	25,4	24,3	20,5	25,1
Молекулярна маса НПС	830	910	900	940	710
Колір НПС, мг I ₂ /100 см ³	130	130	130	130	130
Температура розм'якшення, K	349	348	356	358	354

Дослідження коолігомеризації фракції C₉ у присутності гетерогенних каталізаторів

Як гетерогенні каталізатори досліджено активовані сульфатною кислотою алюмосилікатні матеріали: глини (бентонітова глина (АБГ), монтморилоніт (АМ), палигорськіт (АП), монотермітова глина (АМГ), каолін (АК)) та цеоліти (природні – клиноптилоліт (АПК) - і синтетичні – АцNaX, АцNaY, АцCaA), а також індивідуальні оксиди SiO₂ та Al₂O₃. Умови коолігомеризації: температура - 353 K, час - 3 год. (попередньо встановлені як оптимальні для гомогенно-каталітичної коолігомеризації фракції C₉). Концентрація каталізатора C_{кат.} = 15 % мас.

Критерієм ефективності гетерогенно-каталітичного процесу прийнято вихід НПС. Встановлено, що високих виходів смол можна досягти в присутності природних глин: монтморилоніту, палигорськиту, бентонітової та монотермітової глин (рис. 1). Очевидно, що глини - ефективніші каталізатори даного процесу, ніж цеоліти. Основним активним компонентом бентонітової глини є мінерал монтморилоніт (60-85 % мас), решту становлять домішки. Відтак, використання чистого монтморилоніту, активованого кислотою, забезпечує одержання НПС з вищим виходом (26,5 % мас.), ніж при використанні АБГ (23,2 % мас.). Застосування алюмосилікатів без попередньої активації при інших однакових умовах не дозволяє досягти задовільних виходів коолігомерів. Отримані НПС є темними продуктами з високим показником кольору (120-160 мг I₂/100 см³).

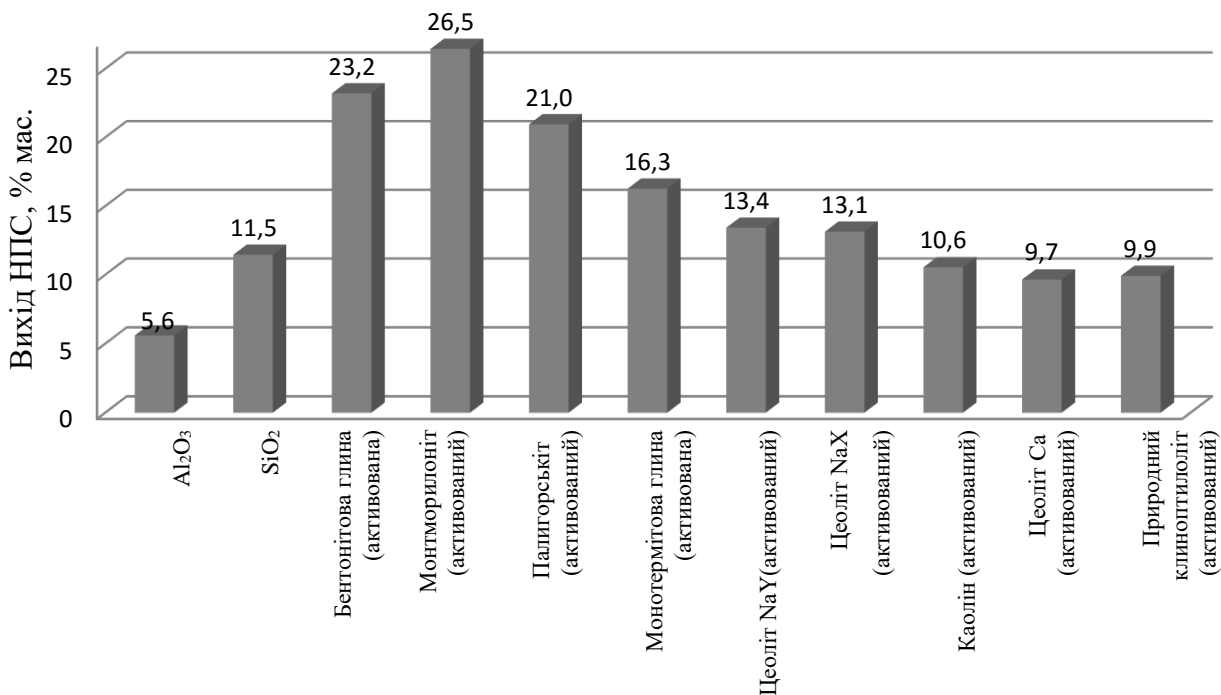


Рис.1. Залежність виходу НПС від типу алюмосилікатного каталізатора (сировина – фракція С₉, С_{кат.} = 15 % мас., Т = 353 К, τ = 3 год.)

Молекулярна маса НПС, отриманих у присутності мікропористих активованих цеолітів (АцСаА, АПК) є вищою (1270 - 1580), ніж при використанні крупнопористих (АцНаХ, АцНаУ) або глин (550 - 870) (табл. 7). Внутрішня поверхня дрібнопористих цеолітів залишається в основному недоступною для мономерів, тому в процесі коолігомеризації за їх участю на зовнішній поверхні синтезуються НПС з вищою молекулярною масою.

Методом гель-проникної хроматографії (ГПХ) визначено розподіл молекулярних мас та обчислено індекси полідисперсності (P_i) коолігомерів, одержаних у присутності алюмосилікатних каталізаторів. Встановлено, що полідисперсність НПС, отриманих у присутності активованих корпускулярних алюмосилікатів, є достатньо низькою (1,20-1,31). Нафтополімерні смоли, одержані з використанням активованих губчастих алюмосилікатів (цеолітів) та каоліну, характеризуються високою полідисперсністю (5,05-9,06). Найбільшою є

полідисперсність коолігомеру, синтезованого в присутності активованого крупнопористого цеоліту АцNaY ($P_i = 9,06$).

Таблиця 7

Залежність виходу і фізико-хімічних показників НПС від типу гетерогенного каталізатора ($C_{кат.} = 15\% \text{ мас.}$, $T = 353 \text{ К}$, $\tau = 3 \text{ год.}$, сировина – фракція С₉)

Каталізатор	Вихід, % мас.	Молекулярна маса	Бромне число, г Br ₂ /100г	T _p , К	Колір, мг I ₂ /100 см ³
АБГ	23,2	600	69,9	342	130
АМ	26,5	550	71,5	338	120
АП	21,0	680	72,5	358	130
АМГ	16,3	560	71,9	354	130
АК	10,6	870	61,1	373	250
АцNaY	13,4	670	69,4	338	130
АцNaX	13,1	760	70,1	363	150
АцСаА	9,7	1270	57,8	375	120
АПК	9,9	1580	53,0	386	160
Al ₂ O ₃	5,6	780	48,0	365	120
SiO ₂	11,5	560	61,9	343	260

Встановлено, що при використанні гетерогенних каталізаторів одержують НПС із високою ненасиченістю (53,0...72,5 г Br₂/100г) (табл.7). Основним джерелом ненасичених зв'язків коолігомеру, отриманого з фракції С₉, є дициклопентадієн, що містить у своїй структурі напружений цикл та два подвійні зв'язки: норборненовий та циклопентеновий.

Одночасна коолігомеризація за вказаними зв'язками ДЦПД відбувається в гомогенно-каталітичному процесі, проте вона неможлива у випадку гетерогенного каталізу, зважаючи на механізм перебігу реакції на поверхні алюмосилікатних матеріалів, де нерухомо зафіксовані активні центри. Відтак, молекула дициклопентадієну, будучи зв'язаною із поверхневим активним центром одним із ненасичених зв'язків, не може взаємодіяти за другим зв'язком із іншим активним центром.

З'ясовано, що найбільшою доступною питомою площею поверхні ($S_{пит.}$, м²/г) володіють активовані: бентонітова глина (65,1 м²/г), монтморилоніт (69,5 м²/г), палигорськіт (69,2 м²/г) та монотермітова глина (63,1 м²/г), при використанні яких у реакції коолігомеризації вуглеводнів фракції С₉ одержують найвищі виходи нафтополімерних смол. Каолін, що також належить до класу глин, має істотно меншу питому площу поверхні (12,2 м²/г), що й пояснює низький вихід НПС (10,6 % мас.), отриманої за участі вказаного каталізатора. Концентрація активних центрів активованих алюмосилікатних матеріалів - кислотних центрів Бренстеда (H_s , ммоль/г) - визначає їх ефективність у процесі гетерогенно-каталітичної коолігомеризації вуглеводнів РПП (табл. 8).

Доступна питома площа поверхні ($S_{\text{пит.}}$), концентрація активних кислотних центрів (H_s), середнє значення сили кислотних центрів ($pK_{\text{сер.}}$) гетерогенних алюмосилікатних катализаторів та виходи НПС, отриманих при їх використанні

Найменування показника	Катализатор							
	АБГ	АМ	АП	АМГ	АК	АцNaY	АцCaA	АПК
$S_{\text{пит.}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	65,1	69,5	69,2	63,1	12,2	18,3	4,1	6,1
$H_s, \text{ ммоль/Г}$	0,501	0,701	0,400	0,250	0,100	1,848	1,647	0,450
$pK_{\text{сер.}}$	6,393	6,923	7,611	5,151	5,142	6,213	6,698	7,260
Вихід НПС, % мас.	23,2	26,5	21,0	16,3	10,6	13,4	9,7	9,9

Кислотна активація алюмосилікатних матеріалів сприяє збільшенню їхньої питомої площі поверхні та кількості кислотних центрів. Вищого виходу НПС досягнуто у присутності катализаторів, що характеризуються більшою концентрацією поверхневих активних центрів (АБГ, АМ, АП). Активовані цеоліти (АцNaY, АцCaA, АПК), незважаючи на високе значення H_s , не дозволяють досягти відповідних виходів коолігомерів через їхню меншу доступну площу поверхні.

Встановлено також значення сили активних кислотних центрів катализаторів олігомеризації ($pK_{\text{сер.}}$), яку характеризують величиною від'ємного десяткового логарифму константи дисоціації поверхневих гідроксильних груп: $pK = -\lg K$. У присутності катализаторів із вищим значенням $pK_{\text{сер.}}$ отримано НПС із вищою молекулярною масою.

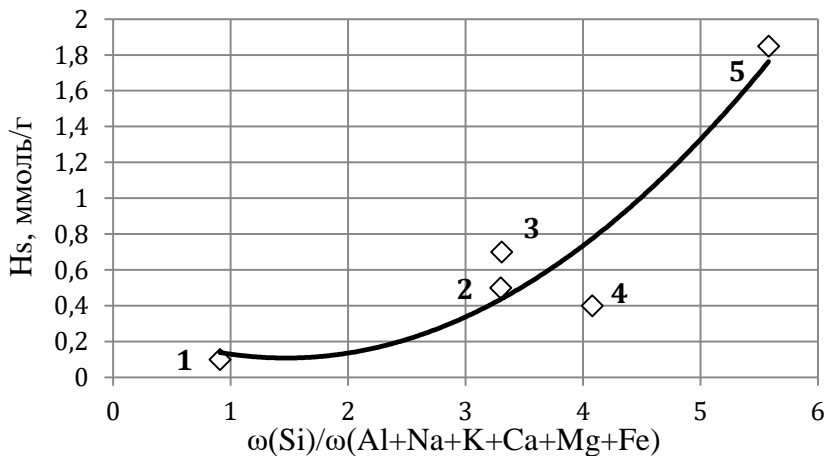


Рис. 2. Залежність концентрації активних центрів від співвідношення $\omega(\text{Si})/\omega(\text{Al+Na+K+Ca+Mg+Fe})$ силіцію, нижчим – алюмінію, лужних, лужно-земельних металів і заліза (рис. 2).

Проведено дослідження закономірностей гетерогенно-каталітичної коолігомеризації вуглеводнів фракції C_9 у присутності активованої бентонітової глини та активованого палигорськіту ($C_{\text{кат.}} = 1,0 \dots 20,0$ % мас.). Встановлено, що вихід НПС зростає при збільшенні вмісту катализатора, при цьому молекулярна маса нафтополімерних смол зменшується (табл. 9).

1 – Активованій каолін; 2 – Активована бентонітова глина; 3 – Активованій монтморилоніт; 4 – Активованій палигорськіт; 5 – Активованій цеоліт NaY

Методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) визначено елементний склад досліджених активованих алюмосилікатів. З'ясовано, що вище значення концентрації активних центрів H_s характерне для матеріалів із більшим вмістом

Залежність виходу та фізико-хімічних показників НПС від вмісту каталізатора (АБГ; $T = 353\text{K}$; $\tau = 3$ год.; сировина - фракція С₉)

Найменування показників	Концентрація каталізатора, % мас.				
	1	5	10	15	20
Вихід НПС, % мас.	11,0	13,6	18,0	23,2	26,0
Молекулярна маса НПС	920	690	650	600	510
Бромне число НПС, г Br ₂ /100 г	66,0	66,5	67,6	69,9	71,0
Температура розм'якшення НПС, К	376	352	347	342	334
Продуктивність реакційного об'єму, кг/м ³ ·год	33	37	50	58	65

Таблиця 10

Залежність виходу та фізико-хімічних показників НПС від температури та тривалості коолігомеризації (каталізатор – АБГ; $C_{\text{кат.}}=15$ % мас.; сировина – фр.С₉)

Найменування показників	Тривалість коолігомеризації, год.			
	1	2	3	4
$T = 353\text{ K}$				
Густина коолігомеризату, кг/м ³	945	948	950	951
Вихід НПС, % мас.	20,3	21,6	23,2	24,8
Молекулярна маса НПС	750	650	600	580
Бромне число НПС, г Br ₂ /100 г	71,4	70,5	69,9	69,1
Температура розм'якшення НПС, К	357	346	342	341
Колір НПС, мг I ₂ /100 см ³	100	130	130	130
Продуктивність реакційного об'єму, кг/м ³ ·год	154	80	58	50
$T = 373\text{ K}$				
Густина коолігомеризату, кг/м ³	950	955	957	956
Вихід НПС, % мас.	23,7	27,1	30,0	29,8
Молекулярна маса НПС	700	610	550	550
Бромне число НПС, г Br ₂ /100 г	79,6	73,2	68,5	72,0
Температура розм'якшення НПС, К	360	345	339	341
Колір НПС, мг I ₂ /100 см ³	130	130	150	150
Продуктивність реакційного об'єму, кг/м ³ ·год	181	110	75	60
$T = 393\text{ K}$				
Густина коолігомеризату, кг/м ³	955	960	963	964
Вихід НПС, % мас.	27,9	33,0	34,9	35,0
Молекулярна маса НПС	680	600	580	600
Бромне число НПС, г Br ₂ /100 г	83,0	80,7	78,0	79,4
Температура розм'якшення НПС, К	352	346	342	342
Колір НПС, мг I ₂ /100 см ³	160	220	270	330
Продуктивність реакційного об'єму, кг/м ³ ·год	217	125	90	69

За температури реакції 353 К при збільшенні тривалості з 1,0 год. до 3,0 год. вихід коолігомеру зростає на 3,0 % мас.; за тривалості коолігомеризації 3,0 год. підвищення температури на 20 К сприяє зростанню виходу на 6,4 % мас. Очевидно, що зростання тривалості коолігомеризації призводить до різкого зменшення продуктивності реакційного об'єму (табл.10). В усьому дослідженому діапазоні умов вихід НПС, отриманий в присутності АП, є нижчим.

Вивчено можливість багатократного використання та регенерації каталізатора. З'ясовано, що при повторному застосуванні АБГ вихід НПС зменшується на 7,9 % мас. з одночасним погіршенням кольору (до 400...600 мг I₂/100 см³). Регенерація незначно підвищує вихід коолігомеру (на 2,1 % мас.). Отже, активована бентонітова глина не може розглядатися як каталізатор багаторазового використання.

Результати аналізу ¹H-ЯМР-спектрів смоли показують, що підвищення температури сприяє олігомеризації дициклопентадієну (ДЦПД). Причиною збільшення ненасиченості коолігомерів, отриманих у присутності гетерогенних каталізаторів, є інтенсифікація олігомеризації дициклопентадієну за метатезисним механізмом із розкриттям циклу.

При температурах вище 393 К збільшується вміст вінільних подвійних зв'язків, за температури 313 К у структурі коолігомеру спостерігаються норборненові подвійні зв'язки (1,8 % від загальної ненасиченості). Відтак, бромне число НПС при підвищенні температури процесу від 353 до 393 К зростає (табл. 10).

Визначено оптимальні технологічні параметри процесу коолігомеризації вуглеводнів фракції С₉ у присутності гетерогенного каталізатора (АБГ): С_{кат.} = 15 % мас., τ = 1 год., Т = 393 К. При цьому одержано НПС з виходом 27,9 % мас. і характеристиками: молекулярна маса – 680, бромне число - 83,0 г Br₂/100 г, температура розм'якшення – 352 К, показник кольору – 160 мг I₂/100 см³.

Одержання коолігомерів на основі модельних сумішей (МС)

Дослідження коолігомеризації стирену та дициклопентадієну з використанням гомогенних та гетерогенних каталізаторів

Співвідношення стирену та ДЦПД у сировині визначає властивості нафтополімерних смол. Тому досліджено *закономірності коолігомеризації індивідуальних сполук (стирену та дициклопентадієну)* з використанням гетерогенних (АБГ) та гомогенних (AlCl₃:EA:KC (КК); TiCl₄) каталізаторів. В усіх дослідженнях 50 % мас. реакційної суміші становить ксилен, 50 % мас. - стирен та ДЦПД. Коолігомеризацію в присутності КК, TiCl₄ проводили за оптимальних для олігомерутворюючих компонентів фракції С₉ умов процесу: Т - 353 К, τ - 3 год., С_{кат.} - 3,0 % мас., а при застосуванні активованої бентонітової глини: Т - 393 К, τ - 1 год., С_{кат.} - 15 % мас.; гетерогенно-каталітичну коолігомеризацію здійснювали також за оптимальних температури та тривалості гомогенно-каталітичного процесу.

Досліджено олігомеризацію стирену, дициклопентадієну та їх коолігомеризацію при співвідношеннях [стирен] / [ДЦПД]: 80/20, 50/50 та 20/80 (% мас.). Встановлено, що при використанні гомогенних каталізаторів (КК та TiCl₄) вихід коолігомеру є суттєво вищим (37,8...50,0 % мас.), ніж у присутності АБГ (10,0...45,0 % мас., рис.3).

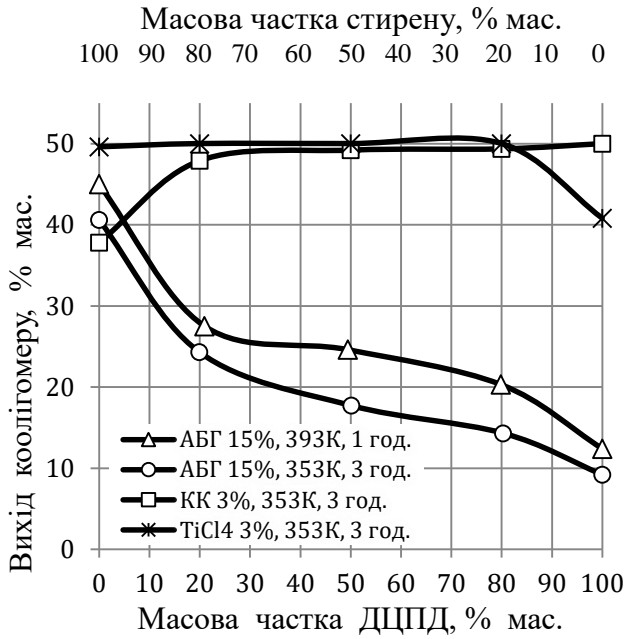


Рис.3. Залежність виходу коолігомеру від складу реакційної суміші

На підставі аналізу ^1H -ЯМР спектрів встановлено співвідношення стиренових та дициклопентадієнових ланок у складі коолігомерів (табл. 11). Достовірність результатів підтверджено методами ІЧ- та Раман-спектроскопії.

За методом Майо-Льюїса та Файнемана-Росса обчислено константи кополімеризації стирену та дициклопентадієну (r_1 ; r_2). Величини r_1 , $r_2 \geq 1$, які спостерігаємо у випадку використання каталітичного комплексу, свідчать про неможливість одержання коолігомерів з регулярним чергуванням мономерних ланок, які утворюються у присутності гетерогенного каталізатора АБГ ($r_1 \cdot r_2 \leq 1$) (табл. 12).

Таблиця 11

Величина співвідношення стиренових та ДЦПД ланок у складі коолігомерів

Мономери у вихідній суміші, % мас.		Мономерні ланки в коолігомері, % мас.							
		АБГ 15%, 393К, 1 год.		АБГ 15%, 353К, 3 год.		КК 3%, 353К, 3 год.		TiCl ₄ 3%, 353К, 3 год.	
Стирен	ДЦПД	Стирен	ДЦПД	Стирен	ДЦПД	Стирен	ДЦПД	Стирен	ДЦПД
80	20	61,3	38,8	60,6	39,5	79,3	20,7	80,0	20,0
50	50	69,3	30,9	45,9	54,2	48,2	51,9	50,0	50,0
20	80	21,4	78,6	54,3	45,7	19,8	80,2	20,0	80,0

З'ясовано, що найвищою молекулярною масою характеризуються стирен-дициклопентадієнові коолігомери, отримані у присутності гомогенних каталізаторів (TiCl₄ та КК) (рис. 4).

Для обох гомогенних каталізаторів зменшення виходу спостерігається при переході від олігомеру стирену до стиреново-дициклопентадієнового коолігомеру.

Очевидно, що при використанні каталітичного комплексу максимального виходу (50 % мас.) можна досягти при олігомеризації ДЦПД.

При використанні АБГ як каталізатора максимальний вихід (40,3...45,0 % мас.) спостерігається при гомоолігомеризації стирену, а збільшення вмісту ДЦПД призводить до зменшення виходу.

Встановлено, що при використанні каталітичного комплексу ДЦПД є реакційноздатнішим за стирен.

Константи кополімеризації стирену та ДЦПД

Метод	Каталізатор, температура, тривалість реакції					
	АБГ, 393К, 1 год.		АБГ, 353К, 3 год.		КК, 353К, 3 год.	
	r_1	r_2	r_1	r_2	r_1	r_2
Майо-Льюїса	0,031	14,904	0,080	0,948	1,424	1,0
Файнемана-Росса	0,010	14,775	0,097	1,213	1,044	1,311

Таблиця 13

Індекс полідисперсності коолігомерів

Pi/каталізатор	Співвідношення [Стирен]/[ДЦПД], % мас.				
	0/100	20/80	50/50	80/20	100/0
Pi/TiCl ₄	2,27	2,04	1,35	1,73	1,95
Pi/КК	1,74	2,26	2,02	1,05	2,34
Pi/AM	1,94	1,45	1,78	1,81	1,48

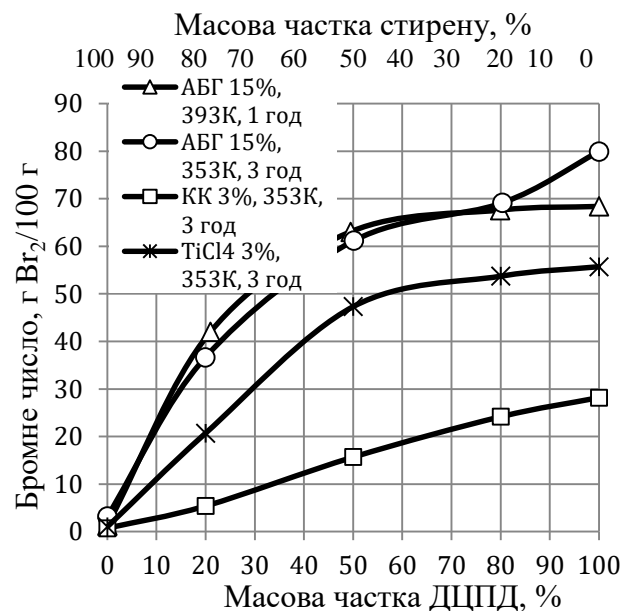
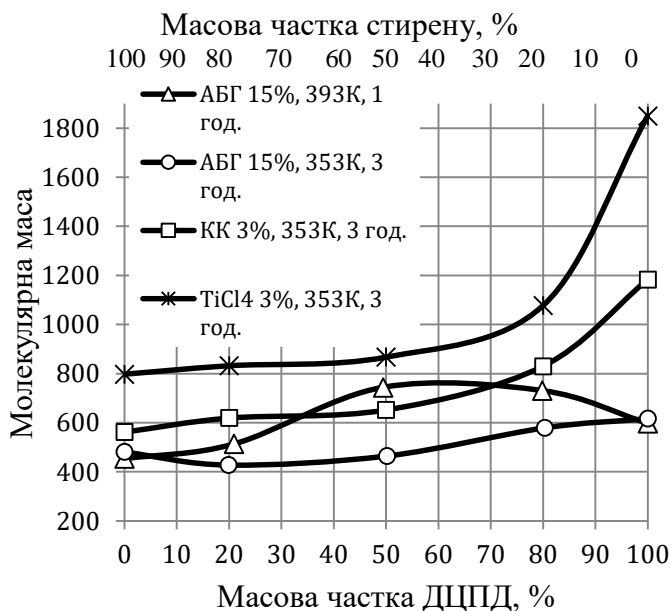


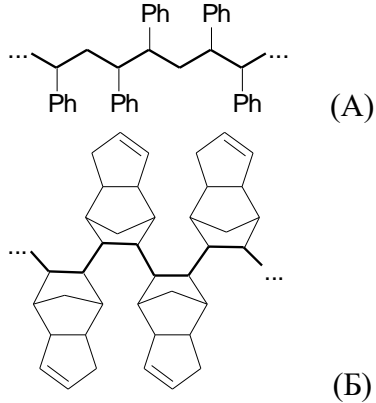
Рис.4. Залежність молекулярної маси коолігомеру від складу реакційної суміші

Рис.5. Залежність бромного числа коолігомеру від складу реакційної суміші

При цьому температура розм'якшення коолігомеру, отриманого гомогенно-каталітичним способом, є вищою (333...463 К), порівняно з продуктом, синтезованим у присутності гетерогенного каталізатора (314...376 К).

На основі даних молекулярно-масового розподілу, одержаних методом ГПХ, обчислено індекси полідисперсності одержаних стирен-дициклопентадієнових коолігомерів (табл. 13). Встановлено, що монодисперсний коолігомер ($P_i=1,05$) можна отримати в присутності гомогенного каталітичного комплексу хлориду алюмінію з етилацетатом при співвідношенні [Стирен]:[ДЦПД] = 80:20 % мас. Максимально неоднорідним є дициклопентадієновий олігомер, одержаний у присутності тетрахлориду титану ($P_i=2,27$).

Структуру олігомеру, побудованого зі стиренових (А) та дициклопентадієнових (при олігомеризації за норборненовим зв'язком) (Б) ланок можна зобразити як:



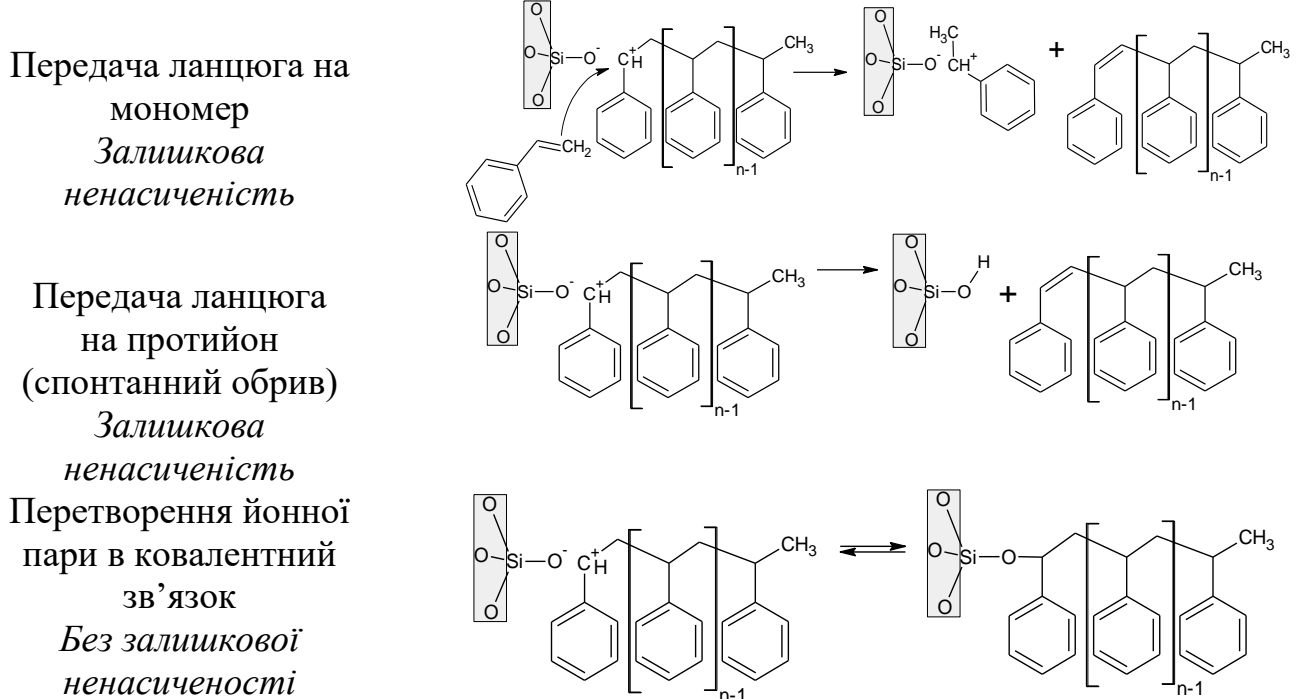
При високому вмісті ДЦПД частково відбувається його олігомеризація за обома подвійними зв'язками (циклопентеновим та норборненовим). Такий перебіг процесу можливий при використанні гомогенних систем (КК, TiCl_4).

Оцінюючи вплив природи каталізатора та співвідношення мономерів у реакційному середовищі на ненасиченість коолігомерів, встановлено (рис. 5), що при гетерогенно-каталітичній коолігомеризації одержується продукт із вищою ненасиченістю.

Для усіх досліджених каталізаторів додавання ДЦПД сприяє одержанню коолігомерів із більшим значенням бромного числа.

При гетерогенному каталізі, на відміну від гомогенно-каталітичних процесів, закінчення ланцюга найчастіше відбувається за механізмами, що ведуть до утворення коолігомеру із залишковою ненасиченістю, що сприяє його подальшій модифікації.

Механізм закінчення ланцюга (гетерогенний каталіз, АБГ):



Дициклопентадієн - олігомерутворюючий компонент фракції C_9 (вміст $\approx 18,0$ % мас.). Встановлення його реакційної здатності має практичне значення, оскільки властивості коолігомеру значною мірою визначаються участю ДЦПД у процесі, особливо в умовах гетерогенного каталізу. Тому досліджено олігомеризацію ДЦПД в розчині ксилену (50 % мас.) за наступних умов: $T = 353-373$ К, $\tau = 3$ год., вміст катализатора (АБГ) в реакційній суміші - 15 % мас. Отримано олігоциклопентадієн (ОЦПД) з виходом 22,2...29,2 % мас.; молекулярною масою 620...960; бромним числом 79,9...99,3 г $Br_2/100$ г. Зразок ОЦПД, одержаний при 353 К, досліджено методами ІЧ-, Раман- (рис. 6) та 1H -ЯМР спектроскопії. Встановлено, що у присутності АБГ відбувається метатезисна олігомеризація із розкриттям норборненового циклу, що призводить до виникнення вінільних зв'язків у структурі олігоциклопентадієну.

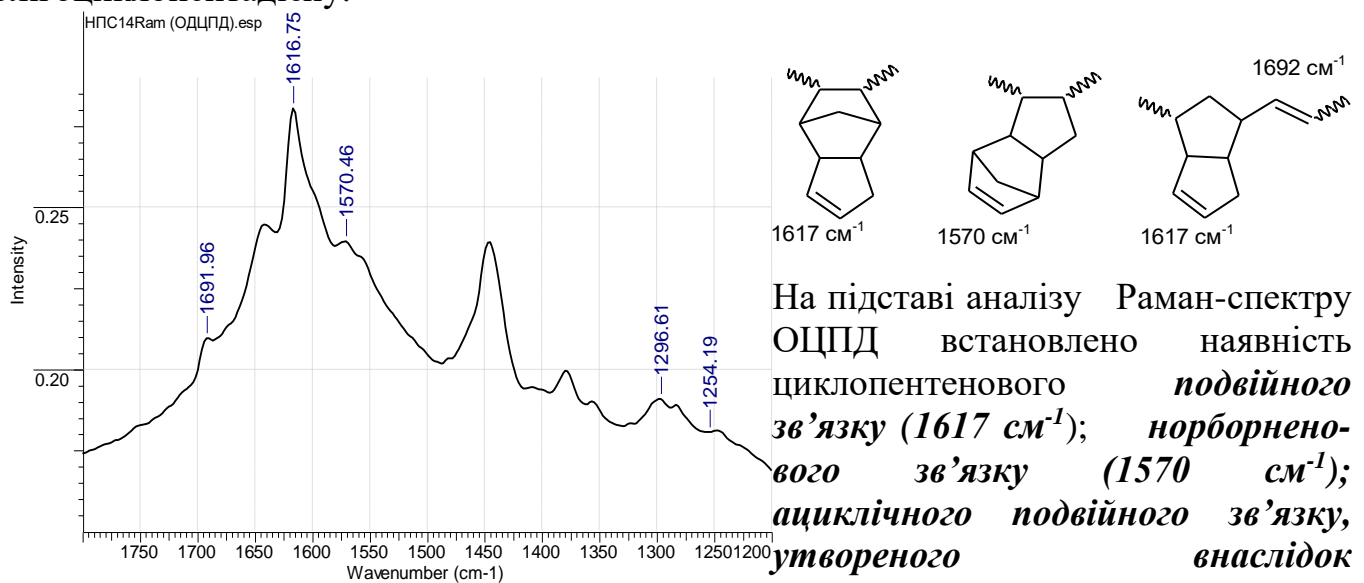


Рис.6. Характеристичні піки Раман-спектру ОЦПД

На підставі аналізу Раман-спектру ОЦПД встановлено наявність циклопентенового **подвійного зв'язку** (1617 cm^{-1}); норборненового зв'язку (1570 cm^{-1}); ациклического подвійного зв'язку, утвореного внаслідок метатезисної олігомеризації з розкриттям циклу (1692 cm^{-1}).

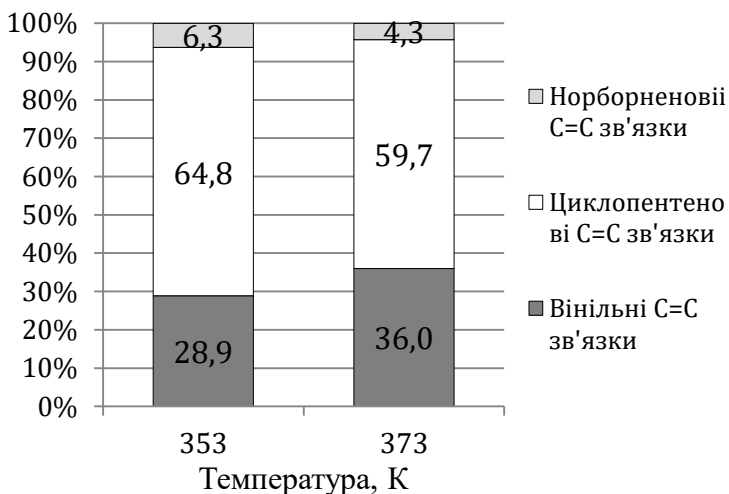


Рис.7. Природа ненасиченості олігоциклопентадієну

(АБГ; $C_{кат.} = 15$ % мас.; $T = 353$ К; $\tau = 3$ год.)

Проведено дослідження процесу одержання коолігомерів із суміші вуглеводнів, яка моделює склад фракції C_9 (42 % мас. ксилени; 34 % мас. стирен; 24 % мас. ДЦПД), у присутності гомогенних та гетерогенних катализаторів. Коолігомеризацією модельної суміші за участю гомогенного катализатора досягнуто практично повної конверсії мономерів (вихід коолігомеру становить 56,6 % мас. при вмісті ненасичених компонентів 58 % мас.).

З'ясовано, що ненасиченість ОЦПД зумовлена присутністю залишкових циклопентенових зв'язків (рис.7), що пояснює також високу залишкову ненасиченість НПС, отриманих із фракції С₉ за аналогічних умов. Встановлено, що результати дослідження МС узгоджуються з результатами, отриманими при коолігомеризації індивідуальних сполук (стирену, ДЦПД), а також ненасичених компонентів фракції С₉ у присутності гетерогенного алюмосилікатного каталізатора (АБГ) та гомогенного (ЕА) каталітичного комплексу (табл. 14) і можуть бути використані для прогнозу властивостей цикло- або дициклопентадієнвімісних технічних фракцій та при моделюванні коолігомеризації рідких продуктів піролізу.

Підтверджено, що при коолігомеризації індивідуальних сполук, модельної суміші та вуглеводнів фракції С₉ найвищих виходів досягнуто при використанні гомогенного каталітичного комплексу (AlCl₃ : ЕА: КС).

Таблиця 14

Виходи та фізико-хімічні показники НПС, отриманих із модельної суміші та фракції С₉ гомогенно-каталітичним та гетерогенно-каталітичним способом

Сировина	Каталізатор	Умови коолігомеризації			Вихід, % мас.	Молекулярна маса	Бромне число, г Br ₂ /100г	T _p , К
		C _{кат.} , % мас.	T, К	τ, год.				
Модельна суміш	АБГ	15	373	3	25,1	540	75,8	354
Модельна суміш	ЕА	3,0	353	3	56,6	770	34,1	383
Фракція С ₉	АБГ	15	373	3	30,0	550	68,5	339
Фракція С ₉	АБГ	15	353	3	23,8	610	69,9	344
Фракція С ₉	ЕА	3,0	353	3	57,4	1370	32,9	341
[Стирен]:[ДЦПД] = 50:50	АБГ	15	353	3	17,7	430	60,0	323
[Стирен]:[ДЦПД] = 50:50	ЕА	3	353	3	49,1	670	17,3	392

Одержання коолігомерів на основі різної вуглеводневої сировини

Одержання НПС змінного хімічного складу та з різними фізико-хімічними характеристиками суттєво розширює діапазон використання смол як замінників продуктів природного походження в різних галузях промисловості. Зважаючи на галузі застосування терпенових смол (пом'якшувачі та пластифікатори гум, каучуків, замінники каніфолі, компоненти лаків, оліф, емалей) і враховуючи високий вміст ненасичених сполук у скипидарі (76-96 % мас.), здатних до реакцій катіонної олігомеризації, вивчено коолігомеризацію терпенових мономерів скипидару та ненасичених вуглеводнів фракцій С₅ і С₉ у присутності комплексу (AlCl₃ : ЕА: КС).

За результатами коолігомеризації терпенів скипидару (СК) та аліфатичних вуглеводнів фракції С₅ при температурі 293 К та перебігу реакції впродовж 0,75 год. встановлено оптимальне співвідношення компонентів [СК]:[фракція С₅] як 30:70 (% мас.), за якого одержують аліфатично-терпенову смолу (С₅:ТІ НПС) з виходом 29,0 % мас., молекулярною масою 1140, бромним числом (63,4 г Br₂/100г) та

показником кольору $100 \text{ мг I}_2/100\text{см}^3$, яку застосовують у лакофарбовій промисловості. Оцінюючи вплив чинників (температури, тривалості процесу) на перебіг каталітичної коолігомеризації аліфатичних та терпенових мономерів, встановлено, що з ростом температури (273... 303 K) та тривалості процесу (0,5...2,0 год.) збільшується густина коолігомеризату ($754...775 \text{ кг/м}^3$), молекулярна маса (850...2700) та температура розм'якшення (336...357 K) НПС. Ненасиченість (C_5 :ТП) НПС при збільшенні температури зростає, так як за даних умов ведення реакції α -пінен перетворюється у моноциклічні терпени (дипентен, терпінолен, камфен) з реакційноздатними ненасиченими зв'язками. Молекулярна маса коолігомерів при зростанні температури збільшується і при $T = 323 \text{ K}$ становить 2270, проте вихід (C_5 :ТП) НПС низький (17,0 % мас.). За оптимальних умов ($T = 303 \text{ K}$, $\tau = 2 \text{ год.}$, вміст каталізатора (КК) у реакційній суміші – 1,0 % мас.) отримано аліфатично-терпенову смолу з виходом 30,0% мас. і характеристиками: молекулярна маса – 2700; колір – $100 \text{ мг I}_2/100 \text{ см}^3$; температура розм'якшення – 357 K.

Одержані (C_5 :ТП) НПС мають високий показник ненасиченості (67,4 г $\text{Br}_2/100\text{г}$). Тому з метою підвищення їх функціональної здатності вивчено закономірності одно- та двостадійної модифікації аліфатично-терпенових смол диаліфталатом (ДАФ). Встановлено доцільність проведення двостадійного процесу з попередньою коолігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракції C_5 і скипидару ($\tau = 2 \text{ год}$, $T = 303 \text{ K}$) та подальшою модифікацією одержаного коолігомеризату ДАФ ($\tau = 6 \text{ год}$, $T = 433 \text{ K}$, $\text{C}_{\text{ДАФ}} = 20,0 \text{ \% мас.}$). При цьому одержують продукти з молекулярною масою 4280 та виходом 31,3 % мас.

Аналіз впливу масового співвідношення [СК]:[фракція C_9] на вихід та характеристики ароматично-терпенових смол (C_9 :ТП НПС) показав, що зі збільшенням вмісту скипидару у реакційній суміші спостерігається поступове зменшення ненасиченості (30,8 ... 24,4 г $\text{Br}_2/100 \text{ г}$), температури розм'якшення (342 ... 332 K), виходу (C_9 :ТП) НПС (25,0...18,6 % мас.) та густини коолігомеризату ($921...904 \text{ кг/м}^3$) внаслідок утворення значної кількості рідких дитерпенів, що відділяються від НПС під час дистиляції. Встановлено, що у процесі синтезу ароматично-терпенових смол оптимальними є співвідношення компонентів сировини [СК] : [фракція C_9] = 10:90 (% мас.) та концентрація каталітичного комплексу 3,0 % мас. Одержано ароматично-терпенову смолу з виходом 37,9 % мас. та характеристиками: бромне число – 34,0 г $\text{Br}_2/100\text{г}$, молекулярна маса – 752, колір – $520 \text{ мг I}_2/100 \text{ см}^3$, температура розм'якшення – 346 K. Методом ГПХ визначено молекулярно-масовий розподіл (C_9 :ТП) НПС та обчислено їх індекси полідисперсності.

Коолігомери, отримані при 353K і кількості каталітичного комплексу в реакційній суміші 2,0 та 3,0 % мас., характеризуються однаковою полідисперсністю ($P_i=2,51$). При цьому індекс полідисперсності (C_9 :ТП) НПС, одержаних за температури 343 K, становить 2,66. Відтак, температура реакції є дівішим чинником впливу на склад (C_9 :ТП) НПС, ніж концентрація каталітичного комплексу. Показано (табл. 15), що при зростанні температури від 333 до 353 K вихід коолігомерів збільшується від 30,5 до 41,1 % мас., за тривалості процесу впродовж 3 годин зростають густина коолігомеризату (до 989 кг/м^3), молекулярна маса (до 1120) та температура розм'якшення (366 K) НПС. Методами

хроматомаспектрометрії, ІЧ-, ^1H -ЯМР-спектроскопії встановлено структуру отриманих (C_9 :ТП) НПС та підтверджено входження обох компонентів сировини до складу НПС.

Таблиця 15

Залежність густини коолігомеризату, виходу та фізико-хімічних показників (C_9 :ТП) НПС від температури та тривалості реакції

(AlCl_3 :EA:КС; $C_{\text{кат.}} = 3,0$ % мас.; [СК]:[фракція C_9] = 10:90 % мас.)

Температура реакції, К/ τ реакції, год.	Вихід (C_9 :ТП) НПС, % мас.	Густина коолігомеризату, $\text{кг}/\text{м}^3$	Бромне число, г $\text{Br}_2/100$ г	ММ (C_9 :ТП) НПС	Колір, $\text{мгI}_2/100$ см^3	T_p , К
Тривалість коолігомеризації - 3,0 год.						
333 К	30,5	967	37,5	740	900	344
338 К	29,6	965	37,2	700	740	344
343 К	29,5	964	36,3	640	480	343
348 К	34,0	975	30,0	800	330	351
353 К	41,1	989	21,3	1120	220	366
Температура коолігомеризації – 353 К						
2,0 год.	28,8	968	35,7	670	500	344
2,5 год.	36,5	980	27,0	960	280	357
3,0 год.	41,1	989	21,3	1120	220	366
3,5 год.	40,8	987	21,9	1010	280	365
4,0 год.	40,4	986	22,6	970	400	364

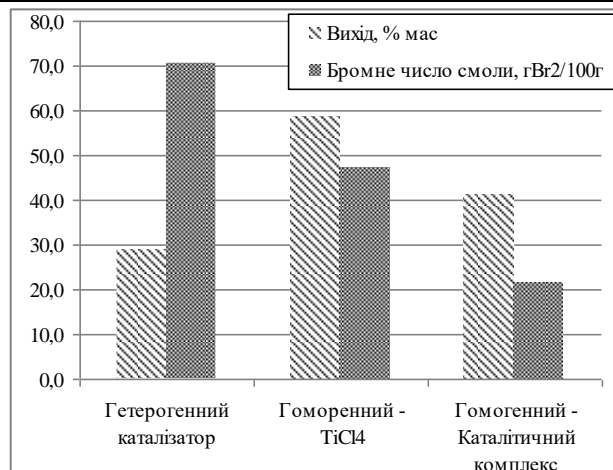


Рис.8. Діаграма виходу та бромного числа (C_9 :ТП) НПС, одержаних у присутності гетерогенного каталізатора (AM) та гомогенних систем (TiCl_4 та AlCl_3 :EA:КС)

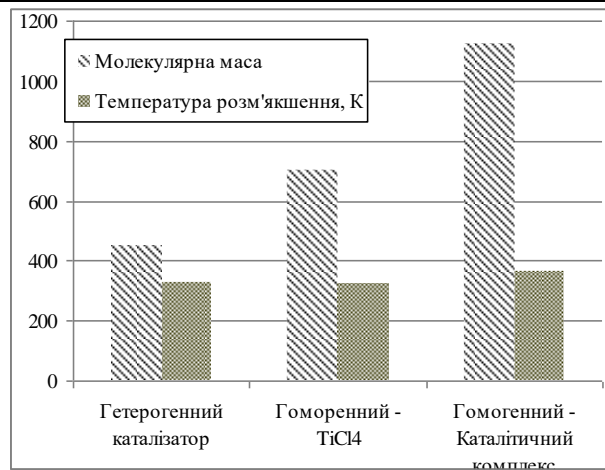


Рис.9. Діаграма молекулярної маси та температури розм'якшення (C_9 :ТП) НПС, одержаних у присутності гетерогенного каталізатора (AM) та гомогенних систем (TiCl_4 та AlCl_3 :EA:КС)

З метою порівняння, проведено також дослідження коолігомеризації вуглеводнів фракції C_9 та скипидару з використанням гетерогенного каталізатора – активованого монтморилоніту та гомогенного – тетрахлориду титану. Обидва

процеси здійснювали при аналогічних умовах ($T = 353 \text{ K}$, $\tau = 3,0 \text{ год.}$, $C_{\text{кат.}} = 3,0 \%$ мас.). Активованій монтморилоніт використовували у кількості 15 % мас. Встановлено, що у присутності гомогенних систем досягнуто високих виходів (C_9 :ТП) НПС (58,4 % мас. - $TiCl_4$ та 41,1 % мас. – $AlCl_3$:ЕА:КС, рис.8).

З'ясовано, що для одержання смол, які використовують як модифікуючий додаток до бітумних покриттів, доцільно застосовувати гомогенні катализатори. Ароматично-терпенові смоли, що можуть слугувати заміниками продуктів природного походження у лакофарбовій промисловості ($T_p = 326 \text{ K}$, колір – 70 мг $I_2/100 \text{ см}^3$), отримано у присутності гетерогенного катализатора (рис. 9).

Здійснюючи коолігомеризацію компонентів інден-кумаронової фракції в присутності $TiCl_4$ ($C_{\text{кат.}} = 3,0 \%$ мас.), при температурі реакції 313 К впродовж 0,7 год., одержано інден-кумаронову смолу з виходом 37,2 % мас. та високою температурою розм'якшення (397 К), що застосовується як замітник в'язучого для виробництва модифікованих дорожніх бітумів. Водночас, одержані з РПП нафтополімерні смоли за якістю не поступаються інден-кумароновим смолам, які одержують з коксохімічної сировини, а за потенційними можливостями виробництва значно переважають їх.

РПП розділяють на піроконденсат, що википає в інтервалі температур 303-473 К, та *важку смолу піролізу* з температурою кипіння вище 473 К. Частка важкої смоли піролізу (ВСП) становить до 40 % мас. Актуальним питанням підвищення екологічної безпеки виробництва є створення технології раціонального перероблення важкої смоли піролізу, ресурси якої найчастіше використовуються як компонент котельного палива. ВСП є найдешевшою із фракцій РПП, тому її використання у складі сировини для синтезу нафтополімерних смол дозволяє здешевити їх вартість, а також розширити асортимент НПС.

Значний вміст ароматичних вуглеводнів (25,7 % мас.) і високе значення бромного числа (64,4 г $Br_2/100 \text{ г}$) свідчать про здатність важких смол піролізу до реакцій коолігомеризації. Тому досліджено закономірності одержання на основі важкої смоли піролізу темних нафтополімерних смол (ТНПС) у присутності гомогенних катализаторів – тетрахлориду титану ($TiCl_4$) та каталітичного комплексу ($AlCl_3$:ЕА:КС). З'ясовано, що вплив температури процесу коолігомеризації та концентрації катализатора з використанням гомогенних катализаторів має подібний характер. Підвищення концентрації катализатора до 2,5 % мас. призводить до зменшення молекулярної маси одержаних смол в усьому досліджуваному діапазоні температур (табл. 16). Встановлено, що у присутності тетрахлориду титану у початковому періоді реакції спостерігається коолігомеризація найактивніших ненасичених сполук (вихід ТНПС – 59,4 % мас).

На основі отриманих залежностей як оптимальні вибрано $C_{\text{кат.}} = 1,0 \%$ мас., $T = 373 \text{ K}$, тривалість коолігомеризації - 2 год. Показник кольору одержаних продуктів - високий (2600 мг $I_2/100 \text{ см}^3$), що є характерним для даної сировини.

Аналіз значень нормалізованих інтегральних інтенсивностей групових сигналів в 1H -ЯМР спектрах ТНПС свідчить про входження фрагментів похідних нафталіну до структури смол. Отримані коолігомери характеризуються високим виходом (59,7 % мас.) та температурою розм'якшення 359 К і повністю відповідають вимогам ТУ 2451-005-60928760-09 “Смола темна нафтополімерна”.

Таблиця 16

Залежність виходу та фізико-хімічних показників ТНПС від чинників процесу

Умови коолігомеризації/ Чинники	Вихід ТНПС, % мас.	Бромне число ТНПС, г Br ₂ /100 г	ММ ТНПС	T _p ТНПС, К
<i>Тривалість коолігомеризації – 1 год., C_{кат.} – 1,0 % мас.</i>				
Каталізатор - TiCl ₄				
T=333 К	56,0	42,3	720	370
T=353 К	57,1	44,7	680	360
T=373 К	59,4	45,9	650	359
T=393 К	56,0	49,5	640	356
Каталізатор - AlCl ₃ : EA : КС				
T=333 К	53,2	48,9	610	364
T=353 К	55,1	48,5	570	355
T= 373 К	57,0	47,0	560	350
T=393 К	59,8	47,9	520	346
<i>Температура коолігомеризації – 373 К, C_{кат.} – 1,0 % мас.</i>				
Каталізатор - TiCl ₄				
τ = 1 год.	59,4	45,9	650	359
τ = 2 год.	59,6	44,6	640	358
τ = 3,5 год.	59,7	45,9	650	359
Каталізатор - AlCl ₃ : EA : КС				
τ = 1 год.	57,0	47,0	560	350
τ = 2 год.	59,4	45,3	510	353
τ = 3,5 год.	58,7	46,4	490	352
<i>Температура коолігомеризації – 373 К, τ = 3,5 год.</i>				
Каталізатор - TiCl ₄				
C _{кат.} – 0,5 % мас.	53,1	47,6	700	363
C _{кат.} – 1,0 % мас.	59,7	45,9	650	359
C _{кат.} – 2,5 % мас.	58,6	43,8	460	357
Каталізатор - AlCl ₃ : EA : КС				
C _{кат.} – 0,5 % мас.	48,2	53,1	760	352
C _{кат.} – 1,0 % мас.	58,7	46,4	490	352
C _{кат.} – 2,5 % мас.	58,5	44,9	600	351

Проте, через високу густину та в'язкість важку смолу піролізу достатньо важко переробляти індивідуально. Тому досліджено *процес коолігомеризації суміші компонентів ВСП із реакційноздатними ненасиченими вуглеводнями фракції C₉* з використанням гомогенного каталітичного комплексу на основі алюміній хлориду та етилацетату. Встановлено, що при збільшенні температури реакції зростає вихід та температура розм'якшення отриманої коолігомерної темної нафтополімерної смоли (КТНПС), що є важливою характеристикою для подальшого використання вказаного типу продуктів у нафтобітумних композиціях (табл. 17).

Аналіз ІЧ-спектрів КТНПС свідчить про значний вміст нафталінових вуглеводнів та ароматичних фрагментів у даних зразках і підтверджує входження обох компонентів сировини до складу продукту. З'ясовано, що у складі коолігомерів відсутні гідроксильні групи, які могли б свідчити про перебіг процесів окиснення атмосферним киснем в процесі коолігомеризації чи дистиляції. На основі результатів досліджень визначено оптимальні технологічні параметри процесу одержання КТНПС: температура – 373 К, тривалість процесу – 3,5 год., концентрація каталітичного комплексу – 1,0 % мас. Отримана з виходом 49,5 % мас. коолігомерна темна нафтополімерна смола відповідає вимогам ТУ 4:2013 (ЕЕ 10718773 TS 4:2013) “Смола нафтополімерна синтетична” і використана у виробництві гідроізоляційних матеріалів для підвищення адгезії клеєвої основи, її термостабільності, пластичності.

Таблиця 17

Залежність виходу та фізико-хімічних показників КТНПС від чинників процесу
($AlCl_3$: ЕА: КС; [фракція C_9] : [ВСП] = 80 :20 (% мас.))

Умови коолігомеризації/чинники	Вихід КТНПС, % мас.	Бромне число КТНПС, гBr ₂ /100 г	ММ КТНПС	T _p , К
C _{кат.} = 1,0 % мас., τ = 3,5 год.				
T=353 К	38,1	58,0	970	393
T=363 К	41,1	57,1	810	391
T=373 К	49,5	56,6	790	388
T=393 К	49,8	54,9	780	386
Температура реакції – 373 К, C _{кат.} =1,0 % мас.				
τ = 0,5 год.	33,49	59,1	670	375
τ = 1,5 год.	38,6	58,7	680	378
τ = 2,0 год.	44,0	57,4	700	379
τ = 2,5 год.	48,2	57,0	730	383
τ = 3,5 год.	49,5	56,6	790	388
Температура реакції – 373 К, τ = 3,5 год.				
C _{кат.} = 0,5	46,3	57,2	800	387
C _{кат.} = 1,0	49,5	56,6	790	388
C _{кат.} = 2,0	49,7	53,9	770	381
C _{кат.} = 2,5	48,9	50,6	760	377

Дослідження властивостей композиційних матеріалів на основі отриманих коолігомерів

Для встановлення можливості структурування обрані: аліфатичні (C₅), коолігомерні (C₅-C₉), аліфатично-терпенові (C₅:ТП) та модифіковані диалілфталатом аліфатично-терпенові М(C₅:ТП) НПС. Вказані коолігомери повністю сумісні з промисловою епоксидною смолою ЕД-20. Їхня молекулярна маса є достатньо високою (860-4200), порівняно з молекулярною масою смоли ЕД-20 (410), тому вивчено композиції, що містять 90 % мас. смоли ЕД-20 та 10 % мас. НПС. Як затвердник використовували поліетиленполіамін (ПЕПА) в кількості 14,0 % мас.

Структурування вивчено при кімнатній температурі впродовж 1-10 діб. Кінетику затвердження композицій контролювали за вмістом у них гель-фракції. Встановлено, що структурування композицій доцільно здійснювати при температурі 363 К впродовж 1,5 год., при цьому часткова заміна смоли ЕД-20 на НПС дозволяє підвищувати частку нерозчинних продуктів (до 87,9 %), покращує твердість плівок (до 0,9 відн. од.). Найкращого результату досягнуто, використовуючи у композиції 10 % мас. модифікованої ДАФ аліфатично-терпенової смоли. Усі епоксинафтополімерні композиції характеризуються високими водо- та хімічною стійкістю до дії агресивних середовищ і рекомендовані для створення антикорозійних покриттів.

Досліджено процес одержання на основі нафтополімерних смол з високою залишковою ненасиченістю (73,8...83,8 г $\text{Br}_2/100$ г), синтезованих у присутності гетерогенних каталізаторів, епоксидвмісних коолігомерів (ЕК) методом окиснення зразків НПС надоцтовою кислотою. Отримані ЕК характеризуються високим епоксидним числом (6,7...10,5 %) та містять ненасичені зв'язки (24,3 - 39,0 г $\text{Br}_2/100$ г). За результатами дослідження процесу структурування епоксидвмісних коолігомерів встановлено, що при співвідношенні [ЕД-20]:[ЕК] від 20:80 до 50:50 за незмінної кількості ПЕПА (14,0 % мас.) зростає вміст гель-фракції композицій (до 94,9 %) та їх твердість (0,27...0,55). Селективність епоксидування становить 60,2-96,1%. Методами ІЧ- та ^1H -ЯМР-спектроскопії підтверджено високий вміст епоксидних груп у складі ЕК.

За результатами дослідження процесу модифікації бітуму нафтового будівельного (БН 70/30) коолігомерною (C_5 - C_9) НПС у кількості 2...10 % мас. встановлено збільшення penetрації (30,1...32,0), температури розм'якшення композицій (344...353 К), їхньої стійкості в агресивних середовищах. Відсутність стадії вилучення каталізатора істотно здешевлює модифікацію бітумів.

З метою підвищення адгезії ізоляційного покриття розроблено рецептури модифікованих нафтобітумних композицій (0 – без модифікатора; I – на основі НПС, одержаної гомогенно-каталітичною коолігомеризацією вуглеводнів фракції C_9 ; II – на основі ТНПС; III – КТНПС; IV- аліфатично-терпенової НПС). З'ясовано, що введення до ізоляційного нафтового бітуму БНИ-IV-3 модифікатора (НПС, 10 % мас.) покращує фізико-механічні та фізико-хімічні показники матеріалу, зокрема, сприяє суттєвому зростанню дуктильності (до 6,2...8,8 см у порівнянні з 4,0 см для БНИ-IV-3 немодифікованого), температури розм'якшення (344...349 К), покращенню протикорозійних характеристик. Експериментально підтверджено, що модифіковані НПС зразки нафтобітумних композицій, порівняно з базовим бітумом ізоляційним БНИ-IV-3, забезпечують значно вищу адгезію покриття до заґрунтованих сталевих поверхонь (рис. 10). Найкращим модифікатором є коолігомерна темна нафтополімерна смола (композиція III).

З метою вивчення біостійкості здійснено випробування модифікованих НПС нафтобітумних композицій на мікробіологічну стабільність з використанням чистої культури особливо корозійно небезпечних для трубопровідних сталей сульфатредуючих бактерій *Desulfovibrio desulfuricans* (табл. 18).

Встановлено, що композиції на основі бітуму ізоляційного БНИ-IV-3, модифікованого КТНПС, отриманою гомогенно-каталітичною коолігомеризацією

суміші вуглеводнів фракції C₉ та важкої смоли піролізу, за фізико-механічними параметрами, водостійкістю, електроізоляційними і протикорозійними характеристиками та мікробіологічною стабільністю відповідають вимогам до ізоляції підземних магістральних трубопроводів.

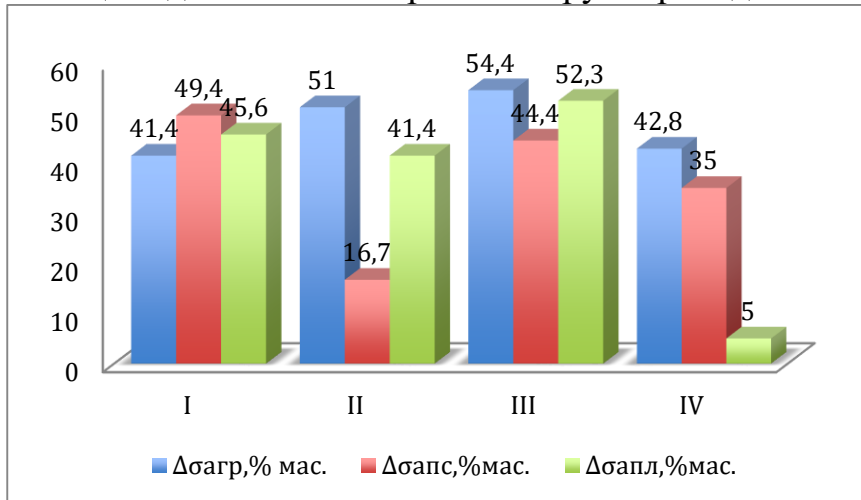


Рис.10. Зростання величин адгезії нафтобітумних композицій, % мас.

$\sigma_{ар}$ - адгезія нафтобітумної композиції до металу; $\sigma_{апс}$ - адгезія склеювання полімерних стрічок до заґрунтованої сталі (з нанесеним шаром нафтобітумної композиції); $\sigma_{апл}$ - адгезія склеювання металевих пластин з нанесеним шаром нафтобітумної композиції.

Таблиця 18

Адгезія нафтобітумних композицій до сталі та адгезія клейового з'єднання при зсуві заґрунтованих нафтобітумною композицією сталевих пластин (після витримування у середовищі сульфатвідновлюючих бактерій *Desulfovibrio desulfuricans*)

№ п/п	В середовищі без мікроорганізмів				В середовищі з мікроорганізмами			
	Fa, Н	$\sigma_{ар}$, Н/мм ²	Fa, Н	$\sigma_{апл}$, МПа	Fa, Н	$\sigma_{ар}$, Н/мм ²	Fa, Н	$\sigma_{апл}$, МПа
0	480	1,06	780	0,56	396	0,88	756	0,55
II	1100	2,43	958	0,69	1095	2,42	959	0,69
III	1176	2,60	1369	0,99	1178	2,61	1373	0,99
IV	920	2,03	350	0,25	770	1,70	310	0,22

Технологія каталітичної коолігомеризації побічних продуктів піролізу вуглеводнів та застосування нафтополімерних смол

На основі проведених досліджень створено технологію виробництва НПС гомогенно-каталітичною коолігомеризацією побічних продуктів піролізу вуглеводнів та запропоновані технологічні схеми: періодичного процесу приготування каталітичного комплексу на основі алюміній хлориду з етилацетатом у середовищі ксилену; періодичного процесу одержання НПС з можливістю комбінування різної сировини, зокрема: фракції C₅, фракції C₉, важкої смоли піролізу, скипидару. За створеною технологією одержують аліфатичні (C₅), ароматичні (C₉), коолігомерні (C₅-C₉), аліфатично-терпенові (C₅:ТП), ароматично-терпенові (C₉:ТП), темні (ТНПС) та коолігомерні темні (КТНПС) нафтополімерні смоли.

Створено технологію виробництва НПС у присутності гетерогенних каталізаторів та розроблено: технологічну схему приготування каталізатора; технологічну схему періодичного процесу виробництва коолігомерів гетерогенно-

каталітичною коолігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракції C_9 ; технологічну схему одержання епоксидвмісних коолігомерів.

На діючому технологічному обладнанні ДП “Орісіл” (м. Калуш) проведено дослідно-промислову апробацію розробленої технології виробництва аліфатичних НПС коолігомеризацією мономерів фракції C_5 із застосуванням гомогенного каталітичного комплексу хлориду алюмінію з етилацетатом у середовищі ксилену. У даному технологічному процесі відсутня стадія вакуумної дистиляції, що зменшує його стабільність. У лабораторії ДП “Орісіл” проведено випробування вказаних зразків НПС і встановлено відповідність вимогам ТУ У 6-05743160.020-99 “Смола нафтополімерна лакофарбова синтетична”.

Лабораторією ПАТ “Завод тонкого органічного синтезу “Барва” (м. Івано-Франківськ) проведено випробування зразків аліфатично – терпенових нафтополімерних смол, синтезованих гомогенно-каталітичною коолігомеризацією мономерів фракції C_5 – побічного продукту виробництва етилену – та скипидару і встановлено відповідність зразків вимогам ТУ У 6-05743160.020-99 “Смола нафтополімерна лакофарбова синтетична”.

У дослідно-промисловому цеху на діючому технологічному обладнанні ПАТ “Завод тонкого органічного синтезу “Барва” (м. Івано-Франківськ) проведено дослідно-промислову апробацію та випущено експериментальну партію у кількості 2,0 т коолігомерної темної нафтополімерної смоли і встановлено відповідність зразків вимогам ТУ 4:2013 (ЕЕ 10718773 TS 4:2013) “Смола нафтополімерна синтетична”.

Лабораторією ТОВ “Карпатнафтохім” (м.Калуш) проведено випробування зразків НПС, синтезованих гетерогенно-каталітичною коолігомеризацією мономерів фракції C_9 у присутності активованої бентонітової глини, і встановлено відповідність вимогам ТУ У 6-05743160.020-99 “Смола нафтополімерна лакофарбова синтетична”.

Створена технологія каталітичної коолігомеризації побічних продуктів піролізу вуглеводнів є раціональним підходом до виробництва НПС завдяки використанню кількох різновидів сировини, невисокої вартості та доступності каталізаторів, низької (293 – 373 К) температури ведення процесу, високих показників та виходу цільового продукту.

Встановлено, що застосування технології гомогенно-каталітичної коолігомеризації мономерів фракції C_9 сприяє на 80...175 К та у 13-15 разів зменшенню температури і тривалості реакції, порівняно з відомими технологіями, за одночасного зростання виходу нафтополімерних смол на 9,0...33,0 % мас. Каталітичною коолігомеризацією побічних продуктів піролізу вуглеводнів одержано світлі нафтополімерні смоли з показником кольору 60...100 мг $I_2/100\text{см}^3$, зокрема: аліфатичні (C_5), ароматичні (C_9), аліфатично-терпенові (C_5 :ТП), аліфатично-терпенові модифіковані (М(C_5 :ТП)), ароматично-терпенові (C_9 :ТП – гетерогенний каталіз). Модифікацією диаліфталатом аліфатично-терпенових (C_5 :ТП) НПС отримано коолігомери з високими молекулярною масою (4280), виходом (31,3 % мас.) та бромним числом 11,2 г $\text{Br}_2/100$ г, що свідчить про глибину перетворення мономерів. Співвимірні (49,5 % мас. - КТНПС) та вищі, порівняно з термічною олігомеризацією (\approx 40-50 % мас.) виходи темних ТНПС (59,4 % мас.)

одержують при значно нижчих (на 150 К) температурах за втричі коротший період реакції гомогенно-каталітичної коолігомеризації з використанням комплексу $AlCl_3/EA/KC$, відсутності тиску та одночасного покращення властивостей НПС.

Встановлено шляхи використання НПС як плівкоутворювачів, пластифікаторів, компонентів алкідних лаків, епоксинафтополімерних композицій, модифікаторів бітумів; відпрацьованого гетерогенного каталізатора – активованої бентонітової глини – як компонента керамзитів. Випуск дослідно-промислової партії швидкотвердної бітумно-латексної емульсії на основі ізоляційного бітуму, модифікованого коолігомерною темною нафтополімерною смолою, здійснено на Дільниці ДПЦ “Техноресурс” (м.Львів).

ВИСНОВКИ

1. Вирішено важливу науково-технічну проблему кваліфікованого використання побічних продуктів етиленових виробництв - розроблено наукові основи і технології нафтополімерних смол каталітичною коолігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракцій рідких продуктів піролізу вуглеводнів.
2. Створено гомогенні каталітичні комплекси на основі алюміній хлориду та органічних естерів. З'ясовано вплив природи естеру та співвідношення компонентів каталітичної системи на перебіг процесу коолігомеризації ненасичених вуглеводнів сировини і властивості продуктів. За ефективністю (величиною виходу нафтополімерної смоли) досліджені естери утворюють ряд, який визначається кислотною компонентою естеру: ацетати > пропіонати > бутирати > каприлати > стеарати, що пов'язано з механізмом катіонної коолігомеризації вуглеводнів за участю створених каталітичних комплексів і просторовими затрудненнями при утворенні катіонів, залежно від розміру радикалу кислотної компоненти естеру. Досліджені гомогенні каталізатори є універсальними в процесах синтезу нафтополімерних смол, при їх застосуванні піддаються коолігомеризації мономери різних типів, що містяться у фракціях рідких продуктів піролізу. У присутності гомогенних каталізаторів встановлено закономірності коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракцій C_5 , C_9 з одержанням аліфатичних (C_5), ароматичних (C_9) та коолігомерних (C_5 - C_9) нафтополімерних смол. З'ясовано характер впливу основних чинників (температури, тривалості реакції, природи та концентрації каталізаторів) на вихід та характеристики нафтополімерних смол.
3. Показано, що активовані глини (палигорськіт, монтморилоніт, бентонітова глина) є ефективнішими гетерогенними каталізаторами коолігомеризації вуглеводнів фракції C_9 , ніж активовані природні та синтетичні цеоліти. Встановлено взаємозв'язок між величинами доступної питомої площі поверхні, концентрацією поверхневих активних центрів каталізаторів та фізико-хімічними показниками одержаних коолігомерів. Високих виходів нафтополімерних смол досягнуто при використанні гетерогенних каталізаторів з найбільшою доступною питомою площею поверхні: активованої бентонітової глини ($65,1 \text{ м}^2/\text{г}$), монтморилоніту ($69,5 \text{ м}^2/\text{г}$), палигорськіту ($69,2 \text{ м}^2/\text{г}$). З'ясовано закономірності коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 у присутності активованої бентонітової

глини та активованого палигорскіту. Хімічними та фізико-хімічними методами дослідження встановлено склад та структуру отриманих коолігомерів.

4. Визначено вплив каталізаторів на перебіг коолігомеризації вуглеводнів побічних продуктів піролізу та властивості НПС. Встановлено, що причиною збільшення ненасиченості коолігомерів, отриманих за катіонним механізмом у присутності гетерогенних каталізаторів, є інтенсифікація олігомеризації дициклопентадієну за метатезисним механізмом із розкриттям циклу. Показано можливість одержання на основі нафтополімерних смол з високою залишковою ненасиченістю епоксидвмісних коолігомерів, які характеризуються високим епоксидним числом (6,7...10,5%).
5. Встановлено кінетичні параметри каталітичної гомо- і коолігомеризації стирену та дициклопентадієну (основних олігомерутворювальних компонентів фракції C_9) у присутності гомогенних та гетерогенних каталізаторів. При коолігомеризації індивідуальних сполук (стирену, дициклопентадієну), вуглеводнів фракції C_9 , а також суміші, що моделює склад фракції C_9 , найвищих виходів досягнуто при використанні гомогенного каталітичного комплексу на основі алюміній хлориду та етилацету в середовищі ксилену (49,1 % мас.; 57,4 % мас., 56,6 % мас., відповідно). Результати дослідження олігомеризації індивідуальних сполук та їх модельних сумішей узгоджуються з результатами, отриманими при коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 у присутності гетерогенного алюмосилікатного каталізатора (активованої бентонітової глини) та гомогенного каталітичного комплексу на основі алюміній хлориду та етилацетату, і можуть бути використані при моделюванні процесів та в технології коолігомеризації технічних фракцій продуктів піролізу.
6. Встановлено закономірності каталітичної коолігомеризації вуглеводнів фракцій C_5 , C_9 і терпенів скипидару, коолігомеризації компонентів важкої смоли піролізу, а також її суміші з ненасиченими вуглеводнями фракції C_9 з використанням гомогенних та гетерогенних каталізаторів. З'ясовано характер залежностей виходу та фізико-хімічних характеристик нафтополімерних смол від температури та тривалості реакції, складу сировини, природи та концентрації каталізаторів, встановлено оптимальні технологічні умови процесу. Показано доцільність використання важкої смоли піролізу як сировини для виробництва нафтополімерних смол, що дозволяє підвищити ефективність підприємств нафтохімічної галузі завдяки розширенню асортименту нафтополімерних смол та зниженню екологічного навантаження на довкілля.
7. Створено технологію нафтополімерної смоли на основі фракції C_5 рідких продуктів піролізу, що передбачає коолігомеризацію ненасичених компонентів фракції при температурі 293 К впродовж 0,75 год. за участю гомогенної каталітичної системи на основі алюміній хлориду та етилацету в середовищі ксилену, дослідно-промислово апробацію якої проведено на технологічному обладнанні ДП "Орісіл" (м.Калуш). Створено технологію аліфатично-терпенової нафтополімерної смоли гомогенно-каталітичною

коолігомеризацією вуглеводнів фракції C_5 та терпенів скипидару, одержані НПС використані як компоненти лакофарбових композицій.

8. Створено технологію коолігомерної темної нафтополімерної смоли на основі фракції C_9 та важкої смоли піролізу, що передбачає коолігомеризацію компонентів сировини при співвідношенні [фракція C_9] : [ВСП] рівному 80 : 20 (% мас.) у присутності 1,0 % мас. каталітичного комплексу алюміній хлориду з етилацетатом у середовищі ксилену при температурі 373 К впродовж 3,5 год, дослідно-промислово апробацію якої проведено на ПАТ “Завод тонкого органічного синтезу “Барва” (м. Івано-Франківськ) та випущено експериментальну партію коолігомерної темної нафтополімерної смоли.
9. Показано, що для одержання НПС із необхідними фізико-хімічними показниками, розширення їх асортименту можна використовувати комбінування різної сировини, що містить здатні до коолігомеризації компоненти.
10. Встановлено, що введення нафтополімерних смол до ізоляційного нафтового бітуму покращує фізико-механічні параметри, водостійкість, електроізоляційні та протикорозійні характеристики захисного покриття для підземних трубопроводів. У вказаних композиціях фрагменти ненасичених вуглеводнів фракції C_9 , що ввійшли до структури нафтополімерної смоли, забезпечують плівкоутворювальні властивості, а компоненти важкої смоли піролізу – зростання мікробіологічної стійкості. Одержані нафтополімерні смоли значно підвищують інгібувальні властивості бітумної матриці та її стійкість до дії ґрунтових бактерій.
11. Нафтополімерні смоли використані як плівкоутворювачі, пластифікатори, у складі лакофарбових матеріалів, епоксинафтополімерних та нафтобітумних композицій, а коолігомерні темні нафтополімерні смоли - як модифікатори ізоляційних бітумів – компонентів швидкотвердної бітумно-латексної емульсії, випуск дослідно-промислової партії якої здійснено на дільниці ДПШ “Техноресурс” (м. Львів).

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Никулишин І.Є. Синтез нафтополімерних смол співполімеризацією мономерів фракцій C_5 і C_9 / І.Є.Никулишин, Б.І.Будзан, Г.М.Рипка // Вісник Державного університету ”Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 1999. - № 374. - С.109 - 111.
2. Рипка Г.М. Каталітичні комплекси – каталізатори синтезу нафтополімерних смол / Г.М.Рипка, І.Є.Никулишин // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2000. - № 414. – С.104 -106.
3. Піх З.Г. Каталітична олігомеризація олефінвмісної фракції C_5 / З.Г.Піх, І.Є.Никулишин, Г.М.Рипка // Вісник Національного університету ”Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2002. - № 461. – С.155-159.

4. Рипка Г.М. Дослідження впливу температури на процес синтезу аліфатичних нафтополімерних смол / Г.М.Рипка, І.Є.Никулишин, З.Г.Піх // Вопросы химии и химической технологии. – Дніпропетровськ, 2003. - № 3. – С. 89 - 92.
5. Никулишин І.Є. Вплив мольного співвідношення компонентів каталітичного комплексу на характеристики аліфатичних нафтополімерних смол / І.Є.Никулишин, Г.М.Рипка // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2003. - № 488. – С. 173 - 175.
6. Никулишин І.Є. Одержання нафтополімерних смол в присутності ненасичених вуглеводнів фракції C_5 та скипидару, модифікованих диаліфталатом / І.Є.Никулишин, З.Г.Піх, Т.В.Чайківський, Г.М.Рипка // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2004. - № 497. – С.173 - 175.
7. Рипка Г.М. Дослідження плівкоутворюючих властивостей епокси нафтополімерних композицій / Г.М.Рипка, І.Є.Никулишин, З.Г.Піх // Вопросы химии и химической технологии. – Дніпропетровськ, 2005. - № 1. – С.126 - 130.
8. Піх З.Г. Каталітична олігомеризація фракції C_5 / З.Г.Піх, І.Є.Никулишин, Г.М.Рипка // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2006. - № 461. – С.155 - 159.
9. Nykułyszyn I. Sposoby zagospodarowania odpadów przemysłu naftowego na Ukrainie /I. Nykułyszyn, Z. Pich, W. Urbaniak // Rekultywacja i rewitalizacja terenów zdegradowanych. Praca zbiorowa pod redakcja prof. Grzegorza Maliny. - Poznań, Polska, 2009. - № 1 – P. 261 - 270.
10. Nykułyszyn I. Synteza żywic z ubocznych produktów przerobu ropy naftowej. Kataliza heterogeniczna/ I.Nykułyszyn, Z.Pich, T.Woronzak, W.Urbaniak // Recultywacja i rewitalizacja terenów zdegradowanych. Praca zbiorowa pod redakcją prof. Grzegorza Maliny. – 2011. - № 1 - P. 107 - 118.
11. Nykułyszyn I. Technologie zagospodarowania odpadów z procesów przerobu ropy naftowej. Synteza żywic alifatyczno-terpentynowych / I.Nykułyszyn, A.Rypka, Z. Pich, W.Urbaniak // Kompleksowe zarządzanie gospodarką odpadami. Integrated waste management. Volume 1. Praca zbiorowa pod redakcją prof. Tadeusza Marcinkowskiego. – 2011. - №1 - P. 415-425.
12. Voronchak T. Heterogeneous catalytic oligomerization of olefin-containing fractions of hydrocarbons pyrolysis liquid products as the reasonable way of their utilization / T.Voronchak, I.Nykylyshyn, Z.Pikh, A.Rypka // Ars Separatoria Acta. – 2011. - № 8. – P. 89-99.
13. Ворончак Т.О. Дослідження закономірностей гетерогенно-каталітичної коолігомеризації фракції C_9 при використанні активованої бентонітової глини в якості каталізатора / Т.О.Ворончак, З.Г.Піх, І.Є.Никулишин, Г.М.Рипка // Вісник Національного університету «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2011. - № 700. – С. 198 - 201.
14. Ворончак Т.О. Дослідження поверхневої кислотності гетерогенних каталізаторів олігомеризації олефінвмісних фракцій рідких продуктів піролізу

- вуглеводневої сировини / Т.О.Ворончак, З.Г.Піх, І.Є.Никулишин, Г.М.Рипка // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. - № 5. – С. 151-155.
- 15.Ворончак Т.О. Отримання нафтополімерних смол із побічних продуктів етиленових виробництв при багатократному використанні гетерогенного каталізатора / Т.О.Ворончак, З.Г.Піх, І.Є.Никулишин, Г.М.Рипка // Хімічна промисловість України. – 2011. - № 4. – С. 56 - 60.
- 16.Ворончак Т.О. Гетерогенно-каталітична олігомеризація олефінвмісних фракцій продуктів піролізу вуглеводневої сировини / Т.О.Ворончак, І.Є.Никулишин, З.Г.Піх, Г.М.Рипка // Катализ и нефтехимия. – 2012. - № 20. – С. 125 - 130.
- 17.Nykulyshyn I. Heterogeneous oligomerization catalysts. Properties and efficiency / I.Nykulyshyn, T.Voronchak, Z.Pikh, A.Rypka // Central European Journal of Chemistry. – 2012. – Vol. 10. - № 6. – P. 1830-1841.
- 18.Никулишин І.Є. Залежність властивостей коолігомерів від умов гетерогенно-каталітичної олігомеризації фракції C_9 / І.Є.Никулишин, Т.О.Ворончак, З.Г.Піх, Г.М.Рипка // Вісник Національного університету «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2012. - № 726. – С. 190 - 196.
- 19.Гнатів З.Я. Одержання темних нафтополімерних смол каталітичною співполімеризацією важкої смоли піролізу з фракцією C_9 продуктів піролізу дизельного палива / З.Я.Гнатів, І.Є.Никулишин, З.Г.Піх, А.М.Рипка, Т.О.Ворончак // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – 2012. - № 68 (974). – С. 176 - 179.
- 20.Voronchak T. Activated palygorskite and activated bentonite clay as the catalysts of the process of cooligomers obtaining from ethylene productions by-products / T.Voronchak, I.Nykulyshyn, Z.Pikh, A.Rypka // Chemistry&Chemical Technology. - 2012. – Vol. 6. - № 2. - P. 189 - 198.
- 21.Voronchak T. Synthesis and properties of epoxydized cooligomers obtained from petroleum resins synthesized by heterogeneous catalytic oligomerization / T.Voronchak, I.Nykulyshyn, Z.Pikh, A.Rypka // Chemistry&Chemical Technology. – 2012. – Vol. 6. - № 4. – P. 189-198.
- 22.Рипка Г.М. Модифікація нафтобітумних мастикових покриттів нафтополімерними смолами / Г.М.Рипка, Я.А.Середницький, І.Є.Никулишин, З.Г.Піх, Т.О.Ворончак // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. - № 5. – С. 107 - 109.
- 23.Nykulyshyn I. Heterogeneous oligomerization catalysts in the waste management technologies for oil processing / I.Nykulyshyn, A.Rypka, T.Woronchak, Z.Pikh, W.Urbaniak // Kompleksowe zarządzanie gospodarka odpadami. Integrated waste management. Volume 1. Praca zbiorowa pod redakcją prof. Piotra Manczarskiego. - Poznań, Polska, 2013. - № 1 - P. 417 - 429.
- 24.Гнатів З.Я. Коолігомеризація ароматично-терпенових вуглеводнів в присутності каталізаторів різної природи / З.Я.Гнатів, Т.О.Ворончак, А.М.Рипка, І.Є.Никулишин, З.Г.Піх // Вісник Національного університету «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. - № 787. – С.140 - 145.

25. Voronchak T. Cooligomerization of dominant monomers of C₉ fraction of liquid pyrolysis products: comparison of heterogeneous catalytic approach with common methods / T. Voronchak, I. Nykulyshyn, Z. Pikh, A. Rypka, Z. Gnativ // Central European Journal of Chemistry. – 2014. - №12(2). – P.266 - 280.
26. Gnativ Z. Catalytic cooligomerization of styrene and dicyclopentadiene: yield and properties dependence on reaction mixture composition / Z. Gnativ, I. Nykulyshyn, Z. Pikh, T. Voronchak, A. Rypka // Chemistry & Chemical Technology. – 2014. - Vol. 8. - № 2. - P.165 - 170.
27. Ворончак Т. Зміна каталітичної активності активованої бентонітової глини за допомогою поверхнево-активної речовини / Т. Ворончак, І. Никулишин, З. Піх, А. Рипка, З. Гнатів // Восточно-Европейский журнал передовых технологий – 2014. – № 6 (68). – С. 38–42.
28. Gnativ Z. Study of aromatic and terpenic hydrocarbons catalytic cooligomerization regularities / Z. Gnativ, I. Nykulyshyn, A. Rypka, T. Voronchak, Z. Pikh // Chemistry & Chemical Technology. – 2014. - № 4. - P.401- 410.
29. Пиш'ев С.В. Одержання інден-кумаронових смол для модифікації нафтових дорожніх бітумів / С.В. Пиш'ев, Ю.Б. Гриценко, І.Є. Никулишин, З.Я. Гнатів // Углекимический журнал – 2014. - № 5-6. - С.41 – 50.
30. Пат. 63444 Україна, МПК⁹ С 08 F 240/00. Спосіб отримання нафтополімерної смоли: патент на корисну модель / Ворончак Т.О., Піх З.Г., Никулишин І.Є., Рипка Г.М.; заявник і патентовласник НУ «Львівська політехніка. - № U201102769; заявл. 09.03.2011; опубл. 10.10.2011. Бюл. № 19.
31. Пат. 67875 Україна, МПК⁹ С 08 F 240/00. Спосіб отримання нафтополімерної смоли: патент на корисну модель / Ворончак Т.О., Піх З.Г., Никулишин І.Є., Рипка Г.М.; заявник і патентовласник НУ «Львівська політехніка. - № u201109348; заявл. 26.07.2011; опубл. 13.03.2012. Бюл. № 5.
32. Никулишин І.Є. Співполімеризація мономерів фракцій С₅ і С₉ в присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса / І.Є. Никулишин, Б.О. Дзіняк, Б.І. Будзан, Є.М. Мокрий, Г.М. Рипка // II наук.-техн. конф. “Поступ в нафтопереробній і нафтохімічній промисловості”: Тези доп. – Львів, 1999. – С.163.
33. Никулишин И.Е. Использование координационных комплексов кислот Льюиса с нуклеофильными веществами как катализаторов процесса синтеза нефтеполимерных смол / И.Е. Никулишин, Е.Н. Мокрый, А.М. Рипка // IV Междунар. конф. по химии нефти и газа: Тези доп. – Томск, РФ, 2000. – С.543 – 546.
34. Никулишин І.Є. Порівняльна характеристика способів синтезу НПС із застосуванням каталізаторів Фріделя-Крафтса / І.Є. Никулишин, Г.М. Рипка // Наук. конф. «Львівські хімічні читання-1999»: Тези доп. – Львів, 2001. – С.24.
35. Никулишин І.Є. Співполімеризація мономерів фракцій С₅ і С₉ з допомогою кислот Льюїса / І.Є. Никулишин, Г.М. Рипка // XIX Укр. конф. з органічної хімії: Тези доп. – Львів, 2001. - С. 332.
36. Никулишин І.Є. Одержання аліфатичних нафтополімерних смол / І.Є. Никулишин, Г.М. Рипка // V Укр. конф. молодих вчених з високомолекулярних сполук ВМС – 2003, 20-21 травня, 2003 р.: Тези доп. – Київ, 2003. – С. 98.

37. Пих З.Г. Алифатические нефтеполимерные смолы. Возможности получения, структура, свойства / З.Г.Пих, И.Е.Ныкулышин, А.М.Рыпка // Материалы науч.-техн. конф. “Нефтепереработка и нефтехимия - 2003”: Тези доп. – Уфа, РФ, 2003. – С.181-183.
38. Ныкулышин И.Е. Каталитические комплексы – катализаторы процесса синтеза алифатических нефтеполимерных смол / И.Е.Ныкулышин, А.М.Рыпка, Е.Ю.Никитишин, З.Г.Пих // III междунар. Санкт-Петербургская конф. молодых ученых “Современные проблемы науки о полимерах”, 17-19 апреля 2007 г.: Тези доп. – Санкт-Петербург, РФ, 2007. – С.55.
39. Никулишин І.Є. Спосіб одержання аліфатично-терпенових смол / І.Є.Никулишин, Г.М.Рипка, З.Г.Піх // XI наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2007”, 30 травня - 1 червня 2007 р.: Тези доп. - Львів, 2007. – С.20.
40. Рипка Г.М. Епоксинафтополімерні композиції на основі НПС / Г.М.Рипка, І.Є.Никулишин, З.Г.Піх // II Всеукр. наук.-практ. конф. студентів, аспірантів і молодих вчених, 26-28 квітня 2007 р: Тези доп. - Київ, 2007. – С.124.
41. Nykulyshyn I. Catalytic Complexes In The Petroleum Resins Synthesis Processes. Using. Properties / I. Nykulyshyn // V наук.-техн.конф. „Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”, 9-12 червня 2009 р.: Тези доп. – Львів, 2009. - С. 68-69.
42. Ворончак Т.О. Углеводородные смолы и их применение / Т.О.Ворончак, А.М.Рыпка, И.Е.Ныкулышин, З.Г.Пих // Пятая Всероссийская Каргинская конф. «Полимеры — 2010», 21 -25 июня 2010 г.: Тези доп. - Москва, РФ, 2010. – С. 52.
43. Urbaniak W. Homogeneous Catalytic Complexes in the Petroleum Resins Synthesis Processes / W.Urbaniak, I.Nykulyszyn, Z.Pich, A.Rypka, T.Woronchak // 17th International Symposium on Homogeneous Catalysis, July 4-9, 2010. - Poznań, Poland, 2010. – P. 321.
44. Ворончак Т.О. Новый подход к получению соолигомеров из побочных продуктов нефтехимии / Т.О.Ворончак, З.Г.Пих, И.Е.Ныкулышин, А.М.Рыпка // Четвертая междунар. конф.-школа по химии и физико-химии олигомеров, 30 мая - 3 июня 2011г.: Тези доп. - Казань, РФ, 2011. – С. 196.
45. Никулишин І.Є. Heterogeneous catalysts of polymerization process/ І.Є.Никулишин // VI наук.-техн. конф. “Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”, 25-28 квітня 2012 р.: Тези доп. – Львів, 2012. – С. 65.
46. Никулишин І.Є. Використання важкої смоли піролізу у полімеризаційних процесах / І.Є.Никулишин, З.Я.Гнатів, Ю.Я.Хлібишин, Г.М.Рипка // Міжн. конф. „Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин”(АРСТОС), 6 - 8 листопада 2012 р.: Тези доп. – Львів, 2012. – С. 75.
47. Гнатів З.Я. Інноваційні перспективи використання важкої смоли піролізу / З.Я.Гнатів, Г.М.Рипка, І.Є.Никулишин, З.Г.Піх // XIII Українська конференція з високомолекулярних сполук: Тези доп. – Київ, 2013 р. – С. 399 - 401.
48. Гнатів З.Я. Каталітична коолігомеризація ароматично-терпенових мономерів фракцій рідких продуктів піролізу / З.Я.Гнатів, Т.О.Ворончак, Г.М.Рипка, І.Є.Никулишин, В.Т.Яримович // VII наук.-техн. конф. “Поступ у

нафтопереробній та нафтохімічній промисловості”: Тези доп. - Львів, 2014. - С.170.

49. Рипка Г.М. Одержання гідроізоляційних покриттів на основі нафтових ізоляційних бітумів, модифікованих нафтополімерними смолами / Г.М.Рипка, І.Є.Никулишин, З.Я.Гнатів // Міжнар. наук. - практ. конф. “Перспективні інновації в науці, освіті, виробництві та транспорті”: Тези доп. – Львів, 2014. - С. 55-57.

У працях 2, 5, 8, 24, 34, 38, 41, 48 - участь автора полягає у постановці завдання, синтезі каталітичних комплексів, визначенні характеристик смол, обробленні та узагальненні результатів досліджень.

У працях 1, 3, 4, 6, 9, 11, 28 - участь автора полягає у постановці завдання, синтезі смол, обробленні та узагальненні результатів досліджень.

У працях 12, 16, 23, 26, 30 - 33, 35 - 37, 39, 40, 42 - 44, 47 - участь автора полягає у постановці завдання, визначенні характеристик смол, обробленні та узагальненні результатів досліджень.

У працях 7, 9, 10, 13 – 15, 17 – 22, 25, 27, 29, 45, 46, 49 - участь автора полягає у постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.

АНОТАЦІЯ

Никулишин І.Є. Наукові основи і технологія каталітичної коолігомеризації побічних продуктів піролізу вуглеводнів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу. - Національний університет “Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України, Львів, 2015.

Дисертація присвячена розробленню наукових основ та створенню технології нафтополімерних смол (НПС) каталітичною коолігомеризацією вуглеводневих фракцій рідких побічних продуктів (РПП) етиленових виробництв у присутності гомогенних та гетерогенних каталізаторів.

Встановлено закономірності каталізованої гомогенними системами та алюмосилікатними гетерогенними каталізаторами коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракцій C_5 , C_9 РПП, важкої смоли піролізу та терпенів скипидару з одержанням аліфатичних (C_5), ароматичних (C_9), коолігомерних (C_5 - C_9), аліфатично-терпенових (C_5 :ТП), ароматично-терпенових (C_9 :ТП), темних (ТНПС) та коолігомерних (КТНПС) нафтополімерних смол. З'ясовано характер впливу основних чинників (температури, тривалості реакції, природи та концентрації каталізаторів) на вихід та характеристики НПС, визначено оптимальні технологічні умови процесів. Встановлено, що найефективнішим каталізатором є гомогенний комплекс на основі алюміній хлориду з етилацетатом у середовищі ксилену (КК). Встановлено кінетичні параметри каталітичної гомо- та коолігомеризації стирену і дициклопентадієну.

Проведено дослідно-промислово апробацію розробленої технології аліфатичної (C_5), коолігомерної (C_5 - C_9) та коолігомерної темної нафтополімерної смоли (КТНПС). Показано можливість використання одержаних НПС як плівкоутворювачів, пластифікаторів, компонентів лакофарбових матеріалів, епоксинафтополімерних та нафтобітумних композицій.

Ключові слова: фракція C₅, фракція C₉, важка смола піролізу, каталітичний комплекс, алюмосилікатні каталізатори, нафтополімерна смола, гомогенно-каталітична коолігомеризація, гетерогенно-каталітична коолігомеризація, скипидар, нафтобітумні композиції.

АННОТАЦИЯ

Ныкулышин И.Е. Научные основы и технология каталитической соолигомеризации побочных продуктов пиролиза углеводородов. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени доктора технических наук по специальности 05.17.04 – технология продуктов органического синтеза. – Национальный университет “Львівська політехніка” Министерства образования и науки Украины, Львов, 2015.

Диссертация посвящена разработке научных основ и технологии получения нефтеполимерных смол (НПС) методом каталитической соолигомеризации ненасыщенных углеводородов фракций побочных продуктов пиролиза. Исследованы закономерности процесса соолигомеризации углеводородов фракции C₅, C₉, смеси компонентов фракций C₅, C₉, тяжелой смолы пиролиза, а также соолигомеризации мономеров фракции C₅, C₉ со скипидаром. Изучено влияние основных факторов на физико-химические свойства соолигомеров. Было показано, что использование комплексного катализатора (алюминий хлорида с этилацетатом в среде ксилола) позволяет получить нефтеполимерные смолы с высокими выходами и удовлетворительными физико-химическими свойствами.

Как катализаторы процесса изучены также гетерогенные алюмосиликатные цеолиты и глины, активированные кислотой. Изучены закономерности олигомеризации и соолигомеризации индивидуальных непредельных соединений фракции C₉ - стирола и дициклопентадиена - с использованием гомогенных и гетерогенных катализаторов. Создана технология синтеза НПС с использованием гетеро- и гомогенных каталитических систем, опытно-промышленное тестирование которой реализовано. Показана возможность использования полученных нефтеполимерных смол в производстве лакокрасочных и композиционных материалов (эпоксиполимерных, битумполимерных).

Ключевые слова: фракция C₅, фракция C₉, тяжелая смола пиролиза, каталитический комплекс, алюмосиликатные катализаторы, нефтеполимерные смолы, гетерогенно-каталитическая соолигомеризация, гомогенно-каталитическая соолигомеризация, скипидар, защитное покрытие.

SUMMARY

Nykulyshyn I.Ye. Scientific Foundations and Technology of Catalytic Cooligomerization of Hydrocarbon Pyrolysis By-Products. – Manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Engineering majoring in 05.17.04 –Technology of Organic Synthesis Products. - Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2015.

The thesis is dedicated to the development of scientific bases of technology of obtaining the petroleum resins (PRs) by the method of catalytic oligomerization of fraction

C₉ and C₅ monomers. The passing of the process of cooligomerization of fraction C₉ and C₅ unsaturated hydrocarbons has been investigated. The influence of the main factors on the physical and chemical properties of these processes has been determined. Their optimal conditions have been defined. It has been shown that usage of complex catalyst (aluminum chloride, ethylacetate in xylene environment) allows obtaining PRs with high yields.

A number of acid – type silica - alumina catalysts including zeolites and clays activated by an acid have been studied. Activated bentonite clay, activated palygorskite and activated montmorillonite have been determined to be the most efficient oligomerization heterogeneous catalysts among the investigated ones. It has been defined that the cooligomers obtained by heterogeneous catalytic cooligomerization are highly unsaturated. The catalysts have been studied and relationships between their main properties including specific surface area, active sites concentration and strength, elemental composition etc., and their efficiency in the cooligomerization process have been ascertained. The possibility of multiple uses of heterogeneous catalysts as well as the catalyst regeneration have also been studied. Comparative analysis of existing methods of cooligomers synthesis based on oligomerization of the mixture simulating C₉ fraction composition has been conducted.

Oligomerization and cooligomerization of the main polymerizable components of C₉ fraction – styrene and dicyclopentadiene with homogeneous and heterogeneous catalysts have been studied. It was demonstrated that the cooligomers yield and properties depend on both the feedstock composition and the catalyst type.

Thermal gas-phase pyrolysis of hydrocarbon raw materials in pipe furnaces remains to be the main strategic process of ethylene and propylene production. Nowadays, the possibility of the pyrolysis process intensification to increase the target product yield draws attention of scientists. Dark hydrocarbon resins production from heavy pyrolysis tar with Friedel-Crafts catalysts has been investigated. Simultaneous cooligomerization of heavy pyrolysis tar and C₉ fraction as well as turpentine and C₅, C₉ fraction have been studied. The effect of main factors on yield and physicochemical properties of the cooligomers have been ascertained, and the optimum conditions of the cooligomers production have been determined. Synthesis of cooligomers with epoxy groups was studied. The degree of unsaturated bonds conversion and the selectivity of epoxidation process were calculated. The properties of epoxydized cooligomers were determined and analyzed.

The possible ways of usage of synthesized PRs as the components of epoxy-oil-polymer compositions as well as bitumen modifiers have been worked over. Technological schemes of obtaining the PRs by catalytic oligomerization of olefin-containing fractions have been offered. Steps of practical usage of the PRs synthesized have been performed. Technology of PRs synthesis by catalytic cooligomerization of C₅ and C₉ fraction unsaturated hydrocarbons has been created. The pilot testing of cooligomeric PRs technology based on C₅ and C₉ fraction of liquid pyrolysis products and heavy pyrolysis tar have been realized.

Key words: C₅ fraction, C₉ fraction, heavy pyrolysis tar, catalytic complex, oil-polymer resin, hydrocarbon resins, heterogeneous catalytic cooligomerization, homogeneous catalytic cooligomerization, modification, turpentine, protective coating.

Підписано до друку 28.08.2015р.
Формат 60x84/16. Папір офсетний.
Ум. друк. арк. 2,0.
Наклад 100 прим. Зам. №127

Друк ПП «Ощипок М.М.»
Адреса: м. Львів, вул. С. Бандери, 45
Свідоцтво серії Б №670155 від 30.05.12р.
тел./факс (032) 235-22-32
e-mail: ommzmik@ukr.net