

О. М. Оробчук, У. В. Фуч, Р. О. Субтельний, Б. О. Дзіняк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ДИСПЕРСІЙНОЇ КООЛІГОМЕРИЗАЦІЇ ФРАКЦІЇ C₉ ПОБУДОВОЮ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ

© Оробчук О. М., Фуч У. В., Субтельний Р. О., Дзіняк Б. О., 2015

Сьогодні актуальною є проблема переробки побічних продуктів етиленових виробництв – рідких продуктів піролізу. Запропоновано здійснювати коолігомеризацію ненасичених вуглеводнів фракції C₉ дисперсійним методом. Побудовано математичну модель одержання коолігомерів. Це дає змогу скоригувати напрям проведення досліджень і вибрати параметри для вивчення властивостей коолігомерів. Одержано рівняння, що описують вплив концентрації пероксиду бензоїлу, температури коолігомеризації та об’ємного співвідношення [фракція C₉]:[вода] на вихід, колір та бромне число коолігомерів. Встановлено основні закономірності та вибрано оптимальні умови процесу.

Ключові слова: дисперсійна коолігомеризація, фракція C₉, ініціатор, коолігомер, математична модель.

The issue of by-products ethylene production processing - liquid pyrolysis products is topical nowadays. It was proposed to conduct a co-oligomerization of unsaturated hydrocarbons of C₉ fraction in dispersion method. A mathematical model of process of obtaining of co-oligomers has been built. It allows to adjust the direction of research and choose the research parameters of co-oligomers properties. The equations describing the effect of concentration of benzoyl peroxide, temperature of co-oligomerization and volume ratio of [C₉ fraction]:[water] on the yield, color and bromine number of co-oligomers are obtained. The major features of the process have been investigated and optimum conditions have been selected.

Keywords: dispersion co-oligomerization, C₉ fraction, initiator, co-oligomer, mathematical model.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Зростання виробництва поліетилену і поліпропілену пов'язане із підвищенням продуктивності “етиленових” установок, як наслідок – суттєво зростає кількість рідких продуктів піролізу. Проблема їх кваліфікованого використання є актуальною з огляду зниження собівартості основного продукту та забезпечення екологічності виробництва.

Основними сировинними ресурсами для синтезу коолігомерів є відходи і побічні продукти етиленових виробництв, насамперед це рідкі продукти піролізу (РПП), які містять аліфатичні та ароматичні вуглеводні, зокрема моноциклічні (бензол, толуол, ксилоли, стирол тощо) та поліциклічні (нафталін, антрацен, дициклопентадієн тощо). З-поміж широкого спектра РПП вуглеводнева фракція C₉ є оптимальною сировиною для синтезу коолігомерів, оскільки 40,0–60,0 % мас. фракції становлять ненасичені смолотвірні вуглеводні, основними з яких є стирол (до 16,0 % мас.), його похідні α -метилстирол, вінілтолуол, а також інден та ДЦПД (до 18,0 % мас.) [1]. Кваліфіковане використання РПП, зокрема фракції C₉, є необхідною умовою для забезпечення рентабельності, підвищення безвідходності та екологічності виробництв нафтохімічної галузі.

Тому пріоритетним завданням є створення нових і вдосконалення наявних технологічних процесів виробництва коолігомерів на основі вуглеводневих фракцій, пошук ефективних ініціа-

торів, оптимальних умов проведення процесу коолігомеризації, розширення асортименту коолігомерів відповідно до запитів промисловості, скорочення витрат матеріалів і енергоресурсів з метою збільшення виходу продукту і покращення його фізико-хімічних і експлуатаційних характеристик.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для виробництва коолігомерів використовують базові методи: йонну (каталітичну), радикальну термічну та ініційовану коолігомеризацію [2]. Серед промислових методів кваліфікованої переробки вуглеводневих фракцій радикальну коолігомеризацію використовують при нижчих температурах і меншій тривалості порівняно з термічною. Цей метод має перевагу над каталітичною коолігомеризацією за відсутності енергозатратної стадії відділення каталізатора від реакційної суміші [2, 3].

Розроблено спосіб радикальної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів РПП у дисперсійному середовищі, що дасть змогу уникнути труднощів, що є характерними для ініційованої коолігомеризації в розчині [4].

Дисперсійна коолігомеризація – це коолігомеризація у краплинах мономеру, диспергованого у рідкій фазі. Коолігомеризацію проводять за безперервного перемішування. Процес відбувається у краплинах мономеру за наявності розчинника, хімічні перетворення, які відбуваються всередині краплі, дуже схожі на ті, що притаманні радикальній коолігомеризації в розчині [5]. Отже, дисперсійна фаза (фракція С₉) є сумішшю розчинника (насичені вуглеводні), мономерів (ненасичені вуглеводні) і ініціатора, розчиненого в органічній фазі.

Використання інертного дисперсійного середовища (води) дає змогу знизити температуру проведення процесу порівняно з промисловим методом (з 483 К до 353 К), зменшити в'язкість реакційного середовища і тим самим полегшити відведення теплоти із зони реакції. Дисперсійні методи синтезу коолігомерів дають змогу спростити відділення коолігомеру від вуглеводнів, що не прореагували, і одержати кінцевий продукт з низьким показником кольору за ЙМШ, задовільним виходом і фізико-хімічними показниками [6], що дає широкі можливості для використання коолігомеру у широкому спектрі лакофарбових композицій.

Для визначення оптимальних умов проведення процесу дисперсійної коолігомеризації та оптимізації проведення досліджень будують математичну модель на основі планування повнофакторного експерименту (ПФЕ).

Мета роботи: визначити оптимальні умови проведення процесу дисперсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції С₉ з використанням пероксиду бензоїлу (ПБ) та оптимізувати проведення досліджень створенням математичної моделі на основі планування повнофакторного експерименту (ПФЕ).

Результати дослідження. Сировиною для коолігомеризації є фракція С₉ РПП дизельного палива, яка має такі характеристики: густина – 936 кг/м³; бромне число – 68,0 г Br₂/100г; молекулярна маса – 102; вміст ненасичених сполук до 45 % у т.ч. стиrolу – 17,85 %, вінілтолуолів – 6,99 %, дициклопентадієну – 18,00 %, індену – 1,25 %. Ініціатор – пероксид бензоїлу (ПБ) технічний, виробництва „MERCK” (Німеччина) із вмістом основного продукту не меншим за 76,2 %. Температура термолізу – 380К, молекулярна маса – 242, активний кисень – 13,8 % мас. Використовували розчин ініціатора у фракції С₉. Стабілізатор – полівініловий спирт (ПВС), розчинний у водному середовищі. Використовували 0,1 % розчин стабілізатора у воді.

Дослідження проводили за постійного інтенсивного перемішування (швидкість перемішувального пристрою – 1800 об/хв) з метою підтримання дисперсного стану системи.

На основі математичної моделі можна скорегувати напрямок проведення досліджень і вибрати параметри для подальшого вивчення властивостей коолігомерів. Для визначення оптимальних умов проведення процесу дисперсійної коолігомеризації та оптимізації проведення досліджень запропоновано математичну модель на основі планування повнофакторного експерименту (ПФЕ) [7]. Оскільки фактори впливу на систему є переважно неоднорідними і можуть подаватися в різних одиницях вимірювання (табл. 1), а числа, що виражають величини

факторів, можуть мати різні порядки, їх слід звести до єдиної системи числення шляхом переходу від дійсних значень факторів до кодованих.

Вводяться умовні позначення верхнього, нижнього та основного рівнів факторів – відповідно **+1, -1, 0**. Побудова плану-матриці експерименту зводиться до стандартної форми запису умов проведення дослідів у вигляді таблиці, в рядках якої записують дані дослідів, у стовпцях – фактори з реалізацією всіх можливих комбінацій рівнів факторів (табл. 2).

Умови проведення дисперсійної коолігомеризації наведено в табл. 1.

Відповідно, змінними чинниками (факторами) впливу на систему є:

X_1 – температура реакційної суміші (К);

X_2 – концентрація ініціатора (% мас);

X_3 – об'ємна частка води в суміші (% об.).

Для здійснення ПФЕ потрібно виконати q^k дослідів, згідно з визначеним числом чинників проведено серію з 2^3 дослідів.

Таблиця 1

Діапазон змінних значень факторів

| Інтервал варіювання, рівнів факторів | | | |
|--------------------------------------|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Назва фактора | Температура реакції (Т), К | Концентрація ініціатора (С), % | Частка води в суміші (W), % об |
| Кодоване значення | X_1 | X_2 | X_3 |
| Основний рівень $x_{i,осн}$ | 343 | 0,8 | 58,5 |
| Інтервал варіювання Δx_i | 10 | 0,2 | 8,5 |
| Нижній рівень x_{imin} | 333 | 0,6 | 50 |
| Верхній рівень x_{imax} | 353 | 1 | 67 |

Ефективність дисперсійної коолігомеризації визначали за функціями відгуку: вихід коолігомеру (В), % мас., колір коолігомеру (К), мг $I_2/100г$ за ЙМШ та бромне число коолігомеру (БЧ), г $Br_2/100 г$.

Кодовані значення вихідних змінних (параметрів оптимізації):

Y_1 – вихід коолігомеру (В), % мас;

Y_2 – колір коолігомеру (К), мг $I_2/100г$;

Y_3 – бромне число коолігомеру (БЧ), г $Br_2/100 г$.

Проведено серію дослідів при різних комбінаціях параметрів оптимізації. Для одержаних продуктів визначали вихід, колір і ненасиченість коолігомеру. Результати досліджень, відповідно до встановленого плану експерименту, наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Результати модельної коолігомеризації

| № з/п | Умови дисперсійної коолігомеризації | | | Вихід і фізико-хімічні властивості коолігомерів | | |
|-------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|---|--------------------------------------|---|
| | Температура реакції (Т), К | Концентрація ініціатора (С), % мас. | Об'ємне співвідношення [фракція C_9]:[вода] | Вихід коолігомеру (В), % мас | Колір коолігомеру (К), мг $I_2/100г$ | Бромне число коолігомеру (БЧ), г $Br_2/100 г$ |
| 1 | 333 | 0,6 | 1:1 | 10,6 | 32 | 34,8 |
| 2 | 353 | 0,6 | 1:1 | 14,5 | 20 | 30,6 |
| 3 | 333 | 1,0 | 1:1 | 12,9 | 28 | 32,3 |
| 4 | 353 | 1,0 | 1:1 | 13,4 | 35 | 35,9 |
| 5 | 333 | 0,6 | 1:2 | 15,1 | 25 | 30,4 |
| 6 | 353 | 0,6 | 1:2 | 11,3 | 28 | 37,0 |
| 7 | 333 | 1,0 | 1:2 | 17,2 | 40 | 30,2 |
| 8 | 353 | 1,0 | 1:2 | 19,0 | 38 | 27,0 |

За результатами розрахунків для плану ПФЕ 2³ одержуємо лінійні рівняння регресії:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3,$$

або нелінійне рівняння регресії:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$$

Після розкодування змінних одержуємо рівняння, що описують залежність виходу (В), кольору (К) та бромного числа (БЧ) коолігомеру від концентрації пероксиду бензоїлу (С), температури коолігомеризації (Т) та об'ємного співвідношення [фракція С₉]:[вода] (W):

Одержанорівняння виходу продукту:

$$B = -1197,877 + 1267,072C + 20,692W - 0,161TW + 3,578T - 21,612CW + 0,065TCW - 3,784TC$$

Рівняння визначення кольору після відкидання статистично не значимих коефіцієнтів регресії і розкодування змінних набуває вигляду:

$$K = 11,6 + 23C.$$

Тобто, колір коолігомеру за заданих меж проведення експерименту залежить тільки від концентрації ініціатора.

Рівняння визначення бромного числа після відкидання статистично не значимих коефіцієнтів регресії і розкодування змінних має вигляд:

$$БЧ = 2054,642 + 43,357CW - 2527,953C - 34,686W - 0,129TCW + 7,534TC + 0,103TW - 6,027T$$

Графічний розв'язок рівняння залежності виходу коолігомеру від концентрації ініціатора і об'ємної частки води в рецептурі для температури 353 К зображено на рис. 1, а.

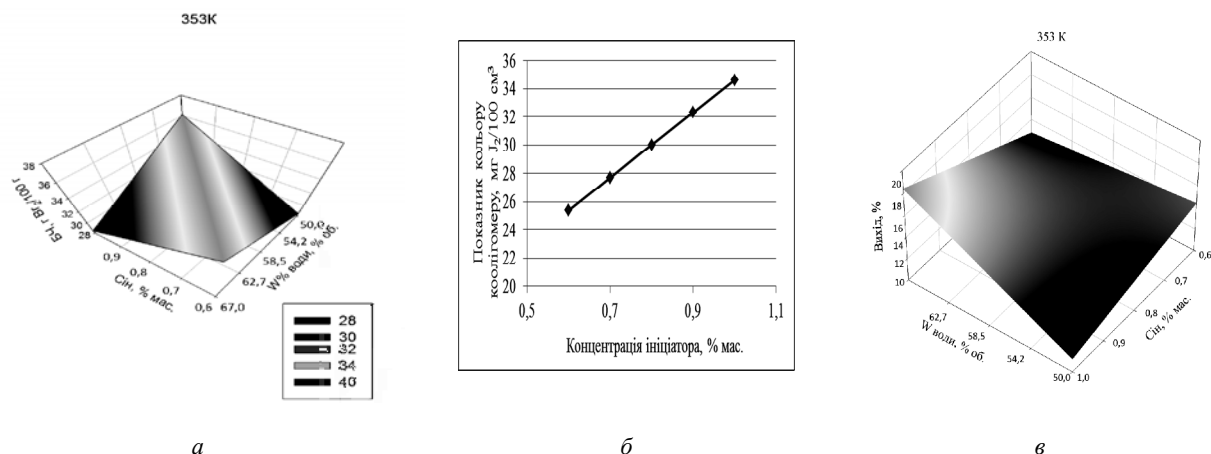


Рис. 1. Залежність виходу (а), кольору (б) та ненасиченості (в) коолігомеру від концентрації ініціатора і об'ємної частки води в рецептурі при температурі 353 К.

$$\text{Рівняння регресії: } B = 65,016 - 68,68C - 0,968W + 1,298CW$$

$$K = 11,6 + 23C$$

$$БЧ = -72,847 - 2,247CW + 131,408C + 1,798W$$

Графічне зображення залежності показника кольору коолігомеру від концентрації ініціатора проілюстровано на рис. 1, б.

Графічне зображення залежності зміни ненасиченості коолігомеру від концентрації ініціатора і об'ємної частки води в рецептурі для температури 353 К зображено на рис. 1, в.

Як свідчать регресивні рівняння, вихід та бромне число коолігомеру залежать від температури процесу та концентрації ініціатора і співвідношення фаз у дисперсійній системі. Аналізуючи рівняння залежності кольору коолігомеру, можна зробити висновок, що за невисокої температури проведення процесу колірність коолігомеру є низькою (за ЙМШ), і на цей показник впливає лише концентрація ініціатора.

Проведено розрахунки з метою встановлення орієнтовних оптимальних умов дисперсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції С₉ ініційованої пероксидом бензоїлу:

температура процесу – 353 К, концентрація пероксиду бензоїлу – 1,0 % мас. (в перерахунку на фракцію С₉), об'ємне співвідношення [фракція С₉]:[вода] – 1:2.

Висновки. Визначено оптимальні умови проведення дисперсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції С₉ створенням математичної моделі на основі планування ПФЕ. Одержані рівняння дають змогу в межах досліджуваного інтервалу температур, концентрації ініціатора і об'ємної частки води в суміші розрахувати вихід, колірність і ненасиченість одержаного коолігомеру. Аналіз впливу кожного з факторів на технологічні параметри дає змогу визначити оптимальні умови проведення процесу за мінімальної кількості дослідів.

1. Кичура Д. Б. Побочные продукты нефтепереработки и нефтехимии – сырье для синтеза нефтеполимерных смол / Д. Б. Кичура, Б. О. Дзіняк // Науч.-практ. конф. „Нефтепереработка и нефтехимия – 2002”: Тез. док. – Уфа (Россия), 2002. – С. 160–161. 2. Дзіняк Б. О. Наукові основи і технологія коолігомерів з побічних продуктів піролізу вуглеводнів: автореф. дис. на здобуття вченого звання д-ра техн. наук.: спец. 05.17.04 / Б. О. Дзіняк // Нац. ун-т “Львівська політехніка”. – Львів, 2013. – 40 с. 3. Мокрий Є.М. Порівняльна оцінка методів одержання нафтополімерних смол / Є.М. Мокрий, Б. О. Дзіняк, І. Є. Никулишин // Доп. Нац. АН України. – 1997. – № 5. – С. 153–156. 4. Заявка и 2014 09836, МПК (2014.01) C08F2 2/00, C10G 50/00. Спосіб одержання нафто полімерної смоли / О. М. Оробчук, У. В. Фуч, Б. О. Дзіняк, Р. О. Субтельний. – №25323/ЗУ/14; заявл. 08.09.2014; опубл. 16.12.2014. 5. Brooks B. W. Suspension polymerization processes / B. W. Brooks // Chemical Engineering and Technology. – 2010. – № 33 (11). – P. 1737–1734. 6. Дослідження суспензійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції С₉, ініційованої органічними пероксидами / О. М. Оробчук, У. В. Фуч, Р. О. Субтельний, Б. О. Дзіняк // Восточно-Европейский журнал передових технологій. Технології органічних и неорганіческих веществ. – 2013. – № 5/6 (65). – С. 39–42. 7. Пінчук С. Й. Організація експерименту в моделюванні та оптимізації технічних систем: навч. посібник. – Д., 2008. – С. 214.