

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

ФУЧ УЛЯНА ВАСИЛІВНА



УДК 667.621.6+678.74+67.08

**КООЛІГОМЕРИЗАЦІЯ В ЕМУЛЬСІЇ СУМІШІ
НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ
ПРОЛІЗУ**

05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів – 2016

Дисертацією є рукопис

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

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

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, доцент
Курга Сергій Андрійович,
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника»,
професор кафедри органічної та аналітичної хімії

кандидат технічних наук, доцент
Кравченко Інна Василівна,
Східноукраїнський національний університет імені
Володимира Даля,
доцент кафедри технології неорганічних речовин та
екології

Захист відбудеться «17» червня 2016 року о 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті «Львівська політехніка» (79013, м. Львів, пл. Св. Юра, 3/4, VIII н.к., ауд. 339).

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

Автореферат розісланий «16» травня 2016 р.

В.о. вченого секретаря спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.07, професор



В.Й. Скорохода

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. При виробництві етилену і пропілену – важливих мономерів органічного синтезу, утворюється значна кількість побічних продуктів піролізу нафтохімічної сировини. Залежно від складу вихідної сировини кількість рідких побічних продуктів піролізу (РППП) складає 20-40 % мас. Тому питання кваліфікованого перероблення РППП, зокрема вуглеводневої фракції C_9 , є важливою науково-технічною задачею.

Одним з основних напрямів використання РППП є отримання на їх основі суміші коолігомерів та олігомерів, відомих як нафтополімерні смоли (НПС). Для кожного з промислових методів виробництва коолігомерів (термічна, ініційована і каталітична олігомеризація) властивою є низка недоліків. Тому, актуальною задачею є розроблення низькотемпературної технології одержання коолігомерів, що передбачає проведення коолігомеризації реакційноздатних мономерів фракції C_9 у водному середовищі з використанням емульгаторів, що дозволяє знизити енергозатратність процесу.

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 та полімерів». Робота проводилась в межах науково-дослідної роботи «Технологія одержання коолігомерів на базі суміші вуглеводнів побічних продуктів нафтопереробки», номер державної реєстрації № 0114U001245.

Мета і завдання дослідження.

Метою дисертаційної роботи є розроблення основ технології перероблення рідких побічних продуктів піролізу виробництва етилену методом емульсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 .

Завдання дослідження:

- встановити основні закономірності емульсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 рідких побічних продуктів піролізу виробництва етилену в присутності ініціаторів різної природи та емульгаторів аніонного і неіоногенного типів (1-го і 2-го роду);
- вивчити вплив основних чинників (природи та концентрації ініціаторів, об'ємного співвідношення фаз, температури, тривалості реакції, інтенсивності перемішування, природи і концентрації емульгаторів, природи розчинників та дисперсійного середовища) на вихід і фізико-хімічні характеристики НПС;
- встановити оптимальні технологічні параметри процесу емульсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 рідких побічних продуктів піролізу виробництва етилену;
- визначити орієнтовний склад отриманих НПС;
- розробити принципову технологічну схему процесу емульсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 .

Об'єкт дослідження: коолігомеризація ненасичених вуглеводнів C_8-C_{10} .

Предмет дослідження: емульсійна коолігомеризація суміші ненасичених вуглеводнів фракції C_9 – побічного продукту виробництва етилену.

Методи дослідження. Експериментальні результати роботи одержано із використанням наступних методів дослідження: фізичних (визначення температури розм'якшення, молекулярної маси, показника кольору, густини, в'язкості, розчинності); хімічних (визначення бромного числа, поверхневого натягу, розміру частинок емульсії (міцел)); фізико-хімічних (газорідинна хроматографія, ІЧ-спектроскопія).

Наукова новизна одержаних результатів.

На основі результатів експериментальних досліджень вперше:

- емульсійною коолігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракції C_9 рідких побічних продуктів піролізу виробництва етилену одержано коолігомери, які характеризуються низьким показником кольору;
- доведено, що коолігомеризація суміші ненасичених вуглеводнів фракції C_9 в емульсії найефективніше перебігає за критичної концентрації міцелоутворення емульгатора;
- показано, що використання неіоногенних емульгаторів дозволяє одержувати коолігомери з вищою молекулярною масою, ніж при використанні аніоноактивних емульгаторів;
- встановлено, що одержані коолігомери містять у своєму складі, в основному, ланки стирену та його похідних.

Практичне значення одержаних результатів.

Розроблено спосіб одержання коолігомерів емульсійною коолігомеризацією суміші ненасичених вуглеводнів фракції C_9 – побічного продукту піролізу виробництва етилену з використанням ініціаторів різної природи. Встановлено оптимальні технологічні параметри процесу емульсійної коолігомеризації. Запропоновано принципову технологічну схему процесу.

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

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних джерел, загальній постановці завдань дослідження, плануванні й особистому виконанні експериментальних досліджень та узагальненні їх результатів, участі в обґрунтуванні напрямків практичної реалізації результатів дослідження, формулюванні основних положень і висновків. Внесок автора у вирішення завдань, що виносяться на захист, є визначальним на всіх етапах досліджень. Формулювання мети роботи, завдань дослідження та висновків, аналіз та узагальнення результатів досліджень здійснювали спільно з науковим керівником – д.т.н., професором Дзіняком Б.О. Розроблення методик досліджень, планування етапів виконання роботи, аналіз результатів досліджень, формулювання основних положень і висновків здійснювали спільно з к.т.н., доцентом Субтельним Р.О.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи були представлені та опубліковані в матеріалах міжнародних і науково-технічних конференцій: VII Всеукраїнській конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Донецьк, 2013 р.); XIV науковій конференції «Львівські хімічні читання» (м. Львів, 2013 р.); III Міжнародній конференції молодих вчених ССТ-2013 (м. Львів, 2013 р.); XI Всеукраїнській конференції молодих вчених і студентів з фундаментальних проблем хімії (м. Харків, 2014 р.); VII Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (м. Львів, 2014 р.); The European Scientific and Practical Congress «Global scientific unity 2014» (Prague, 2014); VI Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні енергетичні установки на транспорті і технології та обладнання для їх обслуговування» (м. Херсон, 2015 р.).

Публікації. Основні положення та результати дисертаційної роботи викладені в 13 наукових публікаціях: 5 статтях у фахових виданнях України, з них 3 статті у виданнях України, які внесені до міжнародних наукометричних баз даних, та 8 тезах доповідей у збірниках матеріалів міжнародних і всеукраїнських наукових конференцій.

Структура та об'єм роботи. Дисертаційна робота складається з переліку умовних скорочень, вступу, основної частини (п'ять розділів), висновків, списку використаних джерел літератури (121 найменування), 2 додатків; містить 28 рисунків і 21 таблицю. Повний обсяг дисертації – 142 сторінки; обсяг, який займають ілюстрації, таблиці, список використаних джерел літератури і додатки становить 24 сторінки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У *вступі* обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету і завдання досліджень, розкрито наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, відзначено особистий внесок здобувача у досягненні мети і виконанні завдань дисертаційної роботи, подано відомості про апробацію результатів роботи та публікації, в яких наведені основні наукові результати дисертації.

У *першому розділі* визначено основні напрямки досліджень на основі аналізу патентної та науково-технічної літератури. Відзначено перспективність перероблення рідких побічних продуктів піролізу виробництва етилену та одержання на їх основі суміші коолігомерів і олігомерів (нафтополімерних смол), розглянуто основні переваги і недоліки існуючих методів одержання НПС та визначено основні шляхи їх практичного використання. Обґрунтовано вибір методу емульсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉, з метою покращення техніко-економічних показників процесу. Сформульовано мету і основні завдання дисертаційної роботи.

У *другому розділі* наведено основні фізико-хімічні характеристики сировини, ініціаторів, емульгаторів та допоміжних речовин, які використовували для синтезу коолігомерів. Викладено загальні методики визначення властивостей коолігомерів, наведено схеми експериментальних установок, описано методики експериментів.

У *третьому розділі* подано результати експериментальних досліджень коолігомеризації в емульсії фракції C_9 , а саме – розглянуто основні закономірності коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 в емульсії першого роду та визначено оптимальні умови процесу.

Четвертий розділ містить результати дослідження закономірностей коолігомеризації ненасичених вуглеводнів побічних продуктів піролізу виробництва етилену в емульсії другого роду, встановлено молекулярно-масовий розподіл коолігомерів.

У *п'ятому розділі* розглянуто технологічні аспекти одержання коолігомерів з рідких побічних продуктів піролізу виробництва етилену. Розроблено принципову технологічну схему процесу одержання коолігомерів емульсійною коолігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракції C_9 в присутності ініціаторів та емульгаторів різної природи. Складено матеріальний баланс та розраховано витратні коефіцієнти на сировину.

Коолігомеризація ненасичених вуглеводнів фракції C_9 в емульсії першого роду

Як сировину для одержання коолігомерів використовували фракцію C_9 РППП виробництва етилену (ТОВ «Карпатнафтохім», м. Калуш Івано-Франківської обл.) з температурою кипіння 422 – 467 К, яка містить 48,1 % мас. ненасичених компонентів, зокрема: 16,5 % – стирену, 6,1 % – вінілтолуенів, 13,6 % – дициклопентадієну, 6,9 % – індену, 2,0 % – α -метилстирену та 1,3 % – алілбензену, 1,7 % – інші ненасичені вуглеводні.

Як ініціатор використовували: водорозчинні – пероксид водню (ПВ), персульфат калію (ПК) та розчинний у фракції C_9 пероксид бензоїлу (ПБ).

Як емульгатор використовували:

✓ емульгатори першого роду:

- аніоноактивні: Е-30 (суміш лінійних алкансульфонатів з довжиною карбонового ланцюга – C_{15}), стеарат натрію та олеат натрію;
- неіоногенні: неонол, савенол;

✓ емульгатори другого роду – полігліцерол полірицинолеат (ПГПР), «Естер А» (суміш моно- і ди- гліцеридів олеїнової кислоти).

Компонентами емульсійної системи (першого роду) є: дисперсна фаза (фракція C_9); дисперсійне середовище (вода); ініціатор та водорозчинний емульгатор. Як дисперсійне середовище використано водопровідну воду, оскільки наявні у воді домішки не впливають на перебіг емульсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 , що підтверджено експериментально (при використанні знекисненої води вихід продукту змінюється в межах похибки, а фізико-хімічні характеристики коолігомеру змінюються незначно).

За результатами досліджень встановлено (рис. 1), що при емульсійній коолігомеризації фракції C_9 за температури 323 К підвищення *концентрації ініціатора* (як водорозчинних ПВ і ПК, так і розчинного у фракції C_9 ПБ) від 0,5 до

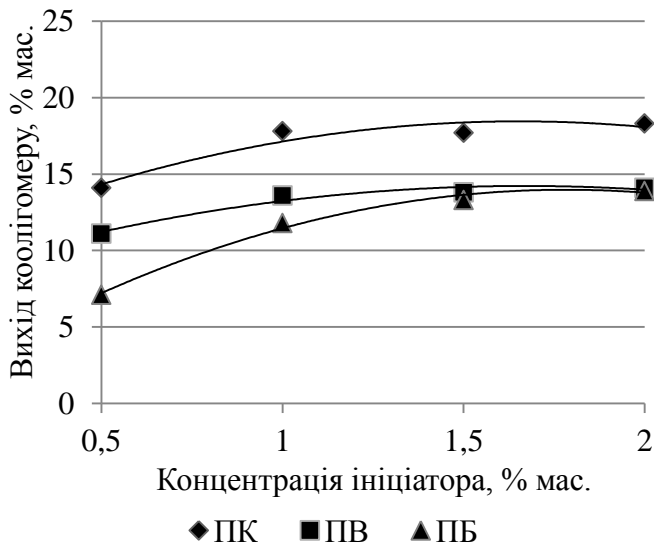


Рис. 1. Залежність виходу коолігомеру від концентрації та природи ініціатора ($T=323\text{K}$; $\tau = 180\text{ хв}$; об'ємне співвідношення [фракція C_9]:[вода] = [1:2]; $C_{ем(E-30)} = 0,7\%$ мас.; швидкість перемішування – 1600 об/хв)

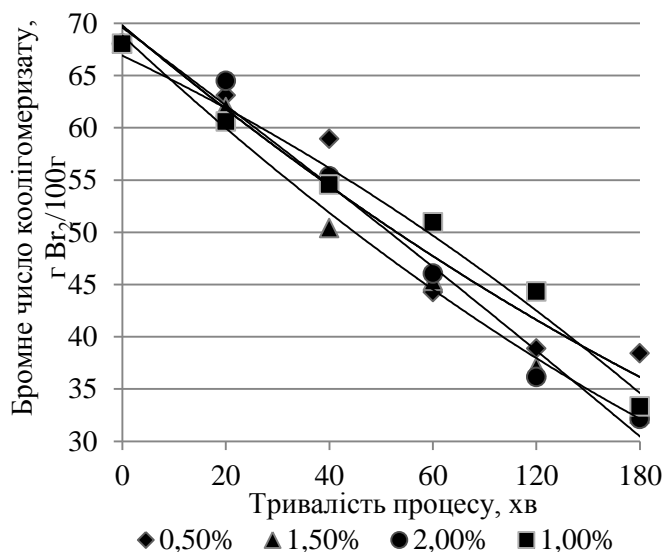


Рис. 2. Залежність бромного числа коолігомеризату від тривалості реакції ($T = 323\text{ K}$, $\tau = 180\text{ хв}$, $C_{ем(E-30)} = 0,7\%$ мас., $C_{ін(ПК)} = 0,5...2,0\%$ мас., об'ємне співвідношення [фракція C_9]:[вода]=[1:2]; швидкість перемішування – 1600 об/хв)

Подальше збільшення температури (до 353 K) є недоцільним, оскільки приріст виходу НПС є незначним (до 18,2 % мас.). Тому оптимальними умовами проведення емульсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 є: $T=323\text{ K}$, $C_{ін(ПК)}=1,0\%$ мас.

1,0 % мас. сприяє збільшенню виходу НПС на 3,0 %, при подальшому підвищенні концентрації ініціатора (до 2,0 % мас.) вихід коолігомеру зростає незначно (на 0,5 % мас.)

З'ясовано, що найвищий вихід продукту – 17,8 % мас. (в перерахунку на фракцію C_9), або 36,9 % мас. (в перерахунку на ненасичені вуглеводні фракції) досягається при використанні як ініціатора ПК концентрацією 1,0 % мас. Вихід продукту розраховували як відношення маси отриманого коолігомеру до маси фракції C_9 . Одержано світлий коолігомер (показник кольору 30 мг $I_2/100\text{ мл}$) з молекулярною масою 685, бромним числом (показник ненасиченості) 30,3 г $Br_2/100\text{ г}$ та температурою розм'якшення 358 K.

Аналізуючи динаміку зміни бромного числа коолігомеризату при температурі реакції 323 K та концентрації ініціатора ПК 0,5 – 2,0 % мас. (рис. 2), встановлено, що для емульсійної коолігомеризації фракції C_9 характерним є практично лінійне зменшення ненасиченості коолігомеризату впродовж всієї тривалості реакції. Найвищий ступінь перетворення ненасичених вуглеводнів спостерігається при використанні водорозчинного ініціатора ПК концентрацією 1,0 % мас.

Підвищення температури реакції від 303 до 323 K сприяє збільшенню виходу коолігомеру (від 14,6 до 17,8 % мас. – ПК; від 12,3 до 13,6 % мас. – ПВ).

Вивчення впливу природи та концентрації емульгатора на процес емульсійної коолігомеризації фракції C_9 здійснено з використанням емульгаторів аніонного та неіоногенного типів. Для коректного визначення необхідних кількостей емульгаторів встановлено значення їх критичних концентрацій міцелотворення (ККМ).

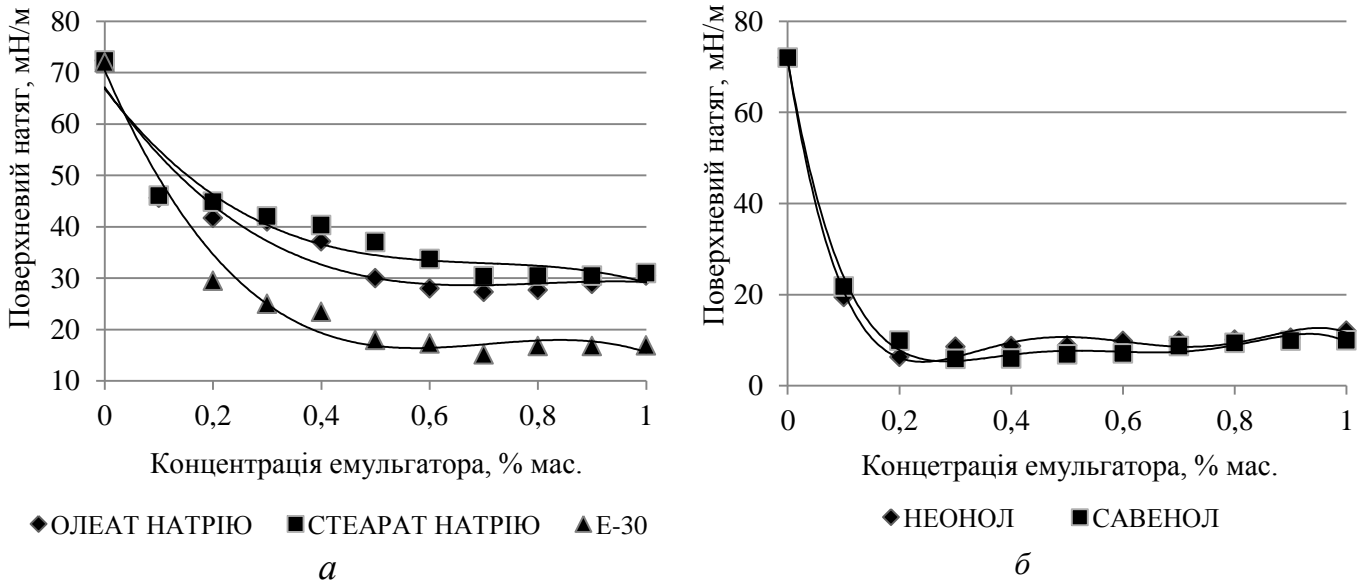


Рис.3. Ізотерма поверхневого натягу фаз для емульгаторів:
а) аніоноактивного типу; б) неіоногенного типу

Аніоноактивні емульгатори забезпечують найнижче значення поверхневого натягу при концентрації емульгатора 0,7 % мас. При цьому найефективніше впливає на зниження поверхневого натягу (до 15,2 мН/м) емульгатор Е-30 (рис. 3 а).

Область ККМ для неіоногенних емульгаторів (рис.3 б) знаходиться в межах концентрацій емульгатора 0,2 – 0,3 % мас., а поверхневий натяг при цьому становить 6,3 мН/м (для неонолу) та 5,9 мН/м (для савенолу), і є значно нижчим, ніж для аніоноактивних емульгаторів.

Також досліджено перебіг емульсійної коолігомеризації фракції C_9 ($T = 323 \text{ K}$, $C_{in(ПК)} = 1,0 \text{ \% мас.}$) при різних способах стабілізації колоїдної системи (рис.4):

- за відсутності емульгатора (беземульгаторна система);
- система, що містить емульгатор при концентрації нижчій за ККМ;
- система, що містить емульгатор при концентрації рівній ККМ;
- система, що містить емульгатор при концентрації вищій за ККМ.

Встановлено, що зростання концентрації емульгатора сприяє збільшенню виходу та покращенню

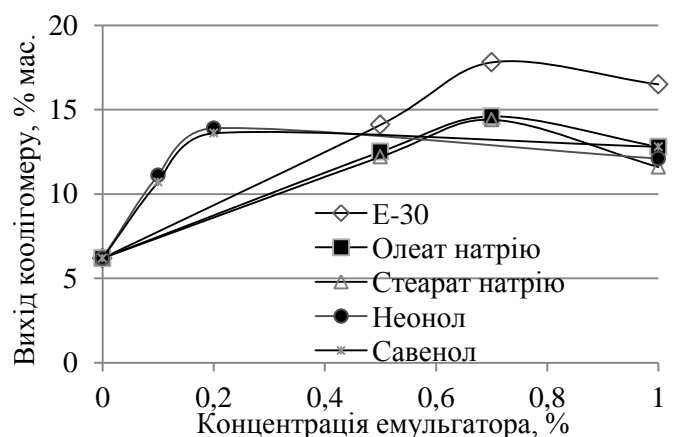


Рис.4. Залежність виходу коолімеру від природи та концентрації емульгатора ($T = 323 \text{ K}$, $\tau = 180 \text{ хв}$, об'ємне співвідношення [фракція C_9] : [вода] = 1:2, $C_{in(ПК)} = 1,0 \text{ \% мас.}$; $C_{em(E-30)} = 0,7 \text{ \% мас.}$, швидкість перемішування 1600 об/хв)

властивостей продукту. Однак ця залежність проявляється до концентрації емульгатора, що відповідає його ККМ. При подальшому збільшенні кількості емульгатора вихід коолігомеру зменшується.

Концентрація та природа емульгатора значно впливають на фізико-хімічні властивості коолігомерів (табл. 1).

Таблиця 1

Вплив природи і концентрації емульгаторів на фізико-хімічні властивості коолігомерів

($T = 323 \text{ K}$, $\tau = 180 \text{ хв}$, об'ємне співвідношення [фракція C_9] : [вода] = 1:2, $C_{in(ПК)} = 1,0 \%$ мас.; швидкість перемішування 1600 об/хв.)

Емульгатор	Концентрація, % мас.	Бромне число (БЧ), г $Br_2/100 \text{ г}$	Молекулярна маса (ММ)	Колір за ЙМШ (К), мг $I_2/100\text{мл}$	Температура розм'якшення (T_p), К
Без емульгатора	0	50,2	400	50	340
Е-30	0,5	39,2	685	20	357
	0,7	33,3	685	30	358
	1,0	34,7	690	30	348
Олеат натрію	0,5	42,6	590	40	353
	0,7	41,2	575	40	348
	1,0	40,0	565	40	344
Стерат натрію	0,5	41,2	590	40	350
	0,7	41,0	575	40	348
	1,0	44,0	570	40	343
Неонол	0,1	41,6	750	30	346
	0,2	35,6	795	30	350
	1,0	36,2	765	30	348
Савенол	0,1	38,9	720	30	350
	0,2	35,6	790	30	352
	1,0	33,7	750	30	353

При використанні аніоноактивного емульгатора Е-30 з концентрацією 0,7 % мас., що відповідає його ККМ, одержано коолігомер із виходом 17,8 % мас. та хорошими фізико-хімічними властивостями (БЧ = 33,3 г $Br_2/100 \text{ г}$, ММ = 685, К = 30 мг $I_2/100\text{мл}$, $T_p = 358 \text{ K}$). При емульгуванні системи неіоногенними емульгаторами (неонол, савенол) отримано коолігомери з невисоким виходом (до 13,6 % мас.), які характеризуються високою молекулярною масою (до 790). При цьому ненасиченість коолігомерів коливається в межах 41,6...33,7 г $Br_2/100 \text{ г}$, а температура розм'якшення змінюється в інтервалі 346...353 К.

Відомо, що середній розмір частинок емульсії, який утворюється в присутності неіоногенних емульгаторів, у декілька разів більший від розмірів частинок емульсій, отриманих з використанням аніоноактивних емульгаторів. Тому, у міцелах неіоногенних емульгаторів утворюються коолігомери із довшим ланцюгом, ніж у міцелах аніоноактивних емульгаторів, і, відповідно, з вищою молекулярною масою (720...795).

Отже, згідно з одержаними результатами, із запропонованих емульгаторів для подальших досліджень обрано аніоноактивний емульгатор Е-30, який має

промислове застосування. Даний емульгатор зменшує поверхневий натяг (до 15,2 мН/м) порівняно з іншими аніоноактивними емульгаторами, завдяки чому є найбільш ефективним емульгатором для отримання прямих емульсій (1-го роду). Оптимальна концентрація емульгатора Е-30 становить 0,7 % мас.

Відомо, що швидкість перемішування впливає на однорідність температури в реакційному об'ємі, а також на розміри частинок емульсії (міцел). Оскільки температура та концентрація ініціатора у досліджуваному діапазоні несуттєво впливають на перебіг емульсійної коолігомеризації, основний вплив на процес має сам процес емульгування, який суттєво залежить від інтенсивності перемішування реакційного середовища. Тому, розглянуто швидкість перемішування як один із визначальних факторів, який впливає на вихід і фізико-хімічні властивості коолігомерів. Дослідження проводили за оптимальних умов ($T = 323 \text{ K}$, $C_{\text{ін(ПК)}} = 1,0 \text{ \% мас.}$, $C_{\text{ем(Е-30)}} = 0,7 \text{ \% мас.}$, $\tau = 180 \text{ хв}$, об'ємне співвідношення фаз [фракція C_9]:[вода] = 1:2) інтенсивність перемішування варіювали шляхом зміни числа обертів мішалки у діапазоні 400 – 2000 об/хв.

Контроль за перебігом емульсійної коолігомеризації здійснювали за в'язкістю та густиною реакційного середовища. Встановлено, що в'язкість емульсії впродовж реакції (0 – 180 хв) зростає від 0,92 до 2,44 Па·с, а густина – від 902 до 947 кг/м³. Відносно незначний приріст в'язкості та густини в процесі коолігомеризації можна пояснити використанням як дисперсійного середовища води ($\eta_{\text{води}} = 1,02 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, $\eta_{\text{фр. } C_9} = 3,26 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$).

Вплив інтенсивності перемішування на вихід продукту і ненасиченість коолігомеризату виражено через зміну значення критерію Рейнольдса для режиму перемішування реакційного середовища (рис. 5).

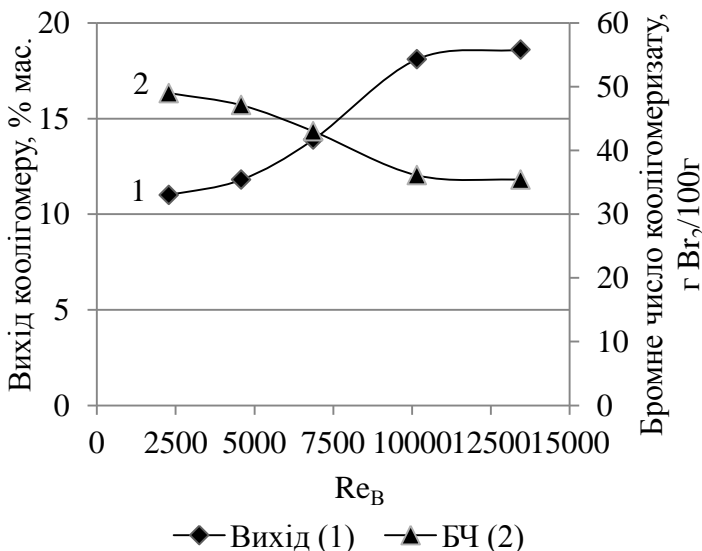


Рис. 5. Вплив інтенсивності перемішування (число Рейнольдса) на вихід продукту і ненасиченість коолігомеризату ($T = 323 \text{ K}$, $\tau = 180 \text{ хв}$, об'ємне співвідношення [фракція C_9]:[вода] = 1:2, $C_{\text{ін(ПК)}} = 1,0 \text{ \% мас.}$; $C_{\text{ем(Е-30)}} = 0,7 \text{ \% мас.}$, швидкість перемішування 400...2000 об/хв.)

Отриманий критерій Рейнольдса для швидкостей 400 – 1200 об/хв знаходиться в межах $6870 > Re > 2290$, тобто реакція емульсійної коолігомеризації відбувається у перехідній області. Збільшення кількості обертів перемішуючого пристрою до 1600 об/хв приводить до переходу в турбулентний режим ($Re = 10120$), що позитивно впливає на процес коолігомеризації, оскільки при цьому збільшується вихід продукту (400 об/хв – 10,5 % мас., 2000 об/хв – 18,6 % мас.).

Значення критерію Рейнольдса є прямопропорційним числу обертів перемішуючого пристрою. Згідно експериментальних досліджень, основним фактором впливу є

кількість обертів мішалки, оскільки густина і в'язкість емульсії у ході процесу зростають відносно незначно. Це підтверджує теоретичні відомості про необхідність механічного перемішування для ефективного емульгування і пояснюється створенням більш однорідної дисперсійної системи та забезпеченням рівномірної концентрації компонентів емульсійної коолігомеризації. Встановлено також, що збільшення швидкості перемішування приводить до зменшення бромного числа коолігомеризату. Водночас фізико-хімічні показники коолігомеру (колір, молекулярна маса та температура розм'якшення) від інтенсивності перемішування практично не залежать.

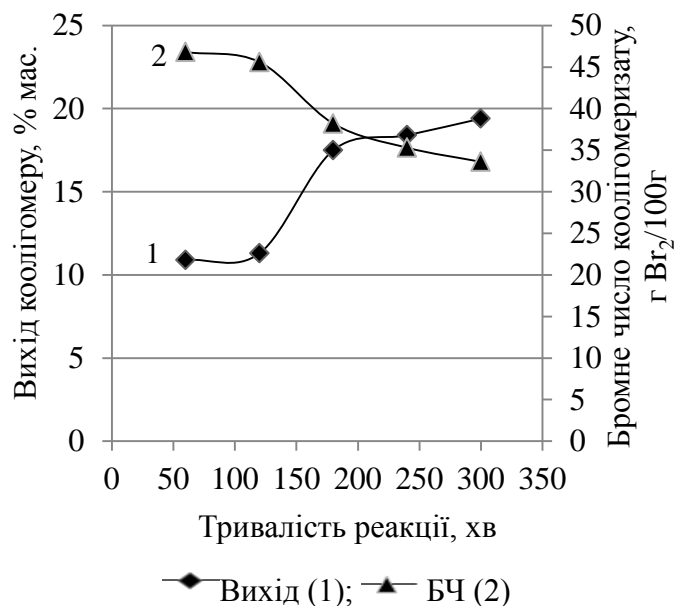


Рис. 6. Вплив тривалості процесу на вихід НПС і ненасиченість коолігомеризату ($T = 323\text{ K}$, $\tau = 180\text{ хв}$, об'ємне співвідношення [фракція C_9]:[вода] = 1:2, $C_{\text{ін(ПК)}} = 1,0\text{ \% мас.}$; $C_{\text{ем(Е-30)}} = 0,7\text{ \% мас.}$, швидкість перемішування 1600 об/хв.)

Досліджено вплив об'ємного співвідношення компонентів [дисперсна фаза]:[дисперсійне середовище] в межах 1:1 ÷ 1:4 на вихід і фізико-хімічні властивості продукту. Встановлено, що збільшення частки води вдвічі, відносно фракції C_9 , у вихідній рецептурі емульсійної системи сприяє зростанню виходу коолігомеру. Так, при співвідношенні компонентів [фракція C_9]:[вода] = 1:2 вихід коолігомеру становить 17,8 % мас., що значно перевищує виходи, одержані при інших співвідношеннях. Тому, оптимальним співвідношенням [дисперсна фаза (фракція C_9)]:[дисперсійне середовище (вода)] для процесу емульсійної коолігомеризації є співвідношення 1:2.

Проведено дослідження із додаванням до реакційної системи, яка складається із фракції C_9 , ініціатора та емульгатора, осаджувача. Речовини, які використовуються в промислових процесах - гексан, гептан та етанол, що розчиняють компоненти фракції C_9 , одночасно є осаджувачами коолігомерів з розчину непрореагованих вуглеводнів. Результати досліджень коолігомеризації, з використанням різних

Встановлено, що основні ненасичені компоненти фракції вступають в реакцію коолігомеризації впродовж перших 60 – 180 хв. процесу, коли вихід НПС зростає від 10,9 до 19,4 % мас. При тривалості процесу коолігомеризації в емульсії більше 180 хв спостерігаємо незначне зростання виходу НПС (від 17,5 до 19,4 % мас.), також підвищується показник кольору за ЙМШ (від 20 до 50 мг $I_2/100\text{ мл}$) і знижується температура розм'якшення отриманого продукту (від 356 до 346 К). Оскільки показник кольору відіграє важливу роль в оцінці можливих областей використання коолігомерів, то недоцільно, з точки зору витрати енерго ресурсів, проводити процес впродовж 300 хв.

осаджувачів, при об'ємному співвідношенні [фракція C₉] : [розчинник] = 1:1 наведено в табл.2. Попередньо визначено оптимальну концентрацію емульгатора Е-30 та встановлено ККМ (для гептану та етанолу – 0,2 % мас, для гексану – 0,5 % мас., для води – 0,7 % мас.).

Таблиця 2

Вплив концентрації емульгатора на вихід і фізико-хімічні властивості коолігомерів у присутності розчинників різної природи
($T = 323\text{ K}$, $C_{\text{in (ПК)}} = 1,0\text{ \% мас.}$, об'ємне співвідношення [фракція C₉] : [розчинник] = 1:1, $\tau = 180\text{ хв}$).

Найменування показника	Концентрація емульгатора Е-30, % мас. (у перерахунку на фракцію C ₉)			
	0,1	0,2	0,4	0,6
Гептан				
Вихід коолігомеру, % мас.	9,7	11,9	11,0	11,5
Бромне число, г Br ₂ /100 г	46,3	42,1	42,6	43,3
Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100 мл	40	40	40	40
Температура розм'якшення, К	346	346	352	353
Молекулярна маса	560	570	570	565
Гексан				
Вихід коолігомеру, % мас.	9,0	12,2	12,5	12,9
Бромне число, г Br ₂ /100 г	43,2	38,9	38,3	39,1
Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100 мл	30	30	30	30
Температура розм'якшення, К	345	348	350	353
Молекулярна маса	570	580	585	590
Етанол				
Вихід коолігомеру, % мас.	10,0	13,8	14,3	15,0
Бромне число, г Br ₂ /100 г	40,7	37,8	30,3	31,7
Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100 мл	30	30	30	40
Температура розм'якшення, К	352	349	358	355
Молекулярна маса	560	575	595	590

Встановлено, що найбільш ефективним осаджувачем коолігомеру у процесі коолігомеризації в розчині є етанол. Проте, вихід коолігомеру, одержаного емульсійною коолігомеризацією є вищим, ніж при використанні розчинників, крім того межі використання розчинників є обмеженими, що пояснюється їх фізико-хімічними характеристиками. Тому, доцільним є здійснення коолігомеризації в емульсійній системі, при вищезазначених умовах, з використанням води як дисперсійного середовища.

Досліджено можливість використання «емульсійної води» (ЕВ) – побічного продукту виробництва полівінілхлориду суспензійного (ПВХ), як дисперсійного середовища процесу коолігомеризації в емульсії. «Емульсійна вода» – розчин залишків емульгатора Е-30 та суміші продуктів розкладу ініціаторів, у кількості 0,1 – 0,2 % від маси мономеру. Визначено, що збільшення кількості емульгатора Е-30 в «емульсійній воді» лише на 0,1 % сприяє зниженню поверхневого натягу від 17,0 до 13,6 мН/м.

Результати дослідження вказують, що використання «емульсійної води» як дисперсійного середовища в процесі емульсійної коолігомеризації фракції C₉ є

доцільним. В результаті одержано коолігомер з максимальним виходом 19,4 % мас. (при співвідношенні [фракція C₉] : [EB] = 1:2) та хорошими фізико-хімічними показниками (молекулярна маса – 860, температура розм'якшення – 350 К).

Для підтвердження проходження під час реакції саме емульсійного процесу визначено *розмір і кількість частинок* емульсії (міцел емульгатора). Встановлено залежність цих параметрів від інтенсивності перемішування реакційної суміші. Процес проведено при оптимальних умовах синтезу, в діапазоні швидкостей 1200-1800 об/хв.

Виявлено залежність між інтенсивністю перемішування та кількістю частинок емульсії, яка зростає при збільшенні частоти обертів перемішуючого пристрою, а максимальне значення ($5,07 \cdot 10^{26}$) досягнуто при 1600-1800 об/хв. Діаметр частинок емульсії закономірно зменшується в процесі коолігомеризації. Встановлено, що при більшому початковому діаметрі міцел емульгатора, в результаті процесу коолігомеризації одержано частинки меншого розміру.

При визначенні поверхневого натягу емульсії при ККМ одержано ізотерми поверхневого натягу, які мають характерні точки перегинів, що вказує на утворення асоціатів з макромолекул на межі розділу фаз. Утворення найбільшої кількості частинок відбувається при концентрації емульгатора, що відповідає області ККМ.

Експериментальні результати підтверджуються теоретичними відомостями про розміри частинок (10^{-8} м), що характерні для емульсійної полімеризації окремих мономерів (стирену, вінілхлориду тощо). Отже, розмір частинок емульсії та їх кількість визначаються концентрацією емульгатора і режимом перемішування реакційного середовища.

Визначено оптимальні технологічні параметри процесу коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉ в емульсії першого роду з використанням води як дисперсійного середовища: C_{ін (ПК)} = 1,0 % мас., C_{ем (E-30)} = 0,7 % мас., τ = 180 хв, T = 323 К, співвідношення фаз [фракція C₉] : [вода] = 1:2. При цьому одержано коолігомери з виходом 17,8 % мас. і фізико-хімічними характеристиками: молекулярна маса – 685, бромне число – 30,3 г Br₂/100 г, температура розм'якшення – 358 К, показник кольору – 30 мг I₂/100 мл.

Основними смолоутворювальними компонентами, які входять до складу фракції C₉, є стирен (16,5 % мас.) та ДЦПД (13,6 % мас.). Співвідношення стирену та ДЦПД у вихідній фракції визначає властивості отриманого коолігомеру. Проведено дослідження процесу одержання олігомерів на основі модельних сумішей (МС). На I стадії здійснено олігомеризацію в емульсії, за попередньо визначених оптимальних умов, а на II стадії – олігомеризацію в розчині непрореагованих вуглеводнів емульсійного процесу (C_{ін (ГПБ)} = 1,0 % мас., T = 453 К, τ = 360 хв).

Склад модельної суміші (МС₁), % мас.: стирен – 30, ДЦПД – 23, ксилен – 47. Характеристика МС₁: густина – 902 кг/м³, бромне число – 71,0 г Br₂/100 г.

З метою визначення реакційної здатності ДЦПД приготовано МС₂, яка складається з ДЦПД (32,86 % мас.) та ксилену (67,14 % мас.). Характеристика МС₂: густина – 907 кг/м³, бромне число – 73,1 г Br₂/100 г. Олігомеризацію проводять при оптимальних умовах емульсійного процесу.

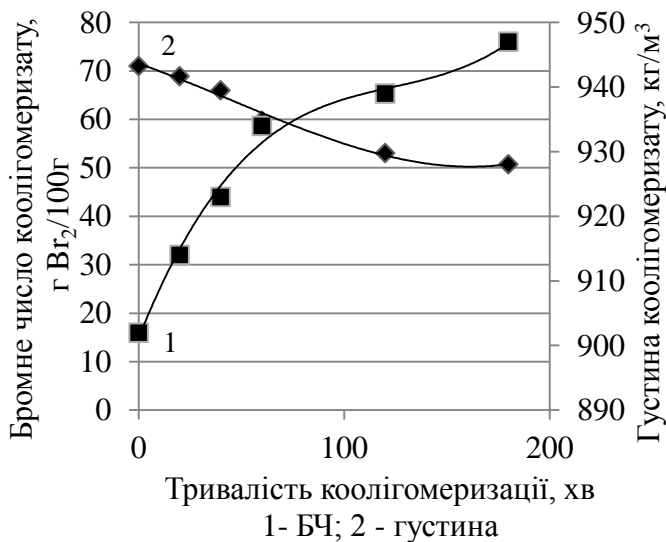


Рис. 7. Зміна ненасиченості (1) та густини (2) коолігомеризату від тривалості процесу коолігомеризації в емульсії МС₁ ($T = 323\text{ K}$; $C_{em(E-30)} = 0,7\% \text{ мас.}$; $\tau = 180\text{ хв}$; $C_{in(ПК)} = 1,0\% \text{ мас.}$; об'ємне співвідношення [МС₁] : [вода] = 1:2, швидкість перемішування 1600 об/хв)

здійснено ініційовану олігомеризацію в розчині непрореагованих вуглеводнів, з використанням ініціатора гідропероксиду ізопропілбензолу (ГПБ) (табл.3). Залишкова ненасиченість непрореагованих вуглеводнів становить: 39,0 г Br₂/100 г – з (МС₁) та 42,1 г Br₂/100 г – з (МС₂).

Таблиця 3

Вихід і фізико-хімічні властивості олігомерів отриманих емульсійною олігомеризацією та ініційованою олігомеризацією модельних сумішей в розчині

Емульсійна олігомеризація ($T = 323\text{ K}$, $\tau = 180\text{ хв}$; $C_{in(ПК)} = 1,0\% \text{ мас.}$)				
Найменування показника	Вихід коолігомеру, % мас.	Бромне число коолігомеру, г Br ₂ /100 г	Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100 мл	Температура розм'якшення, К
МС ₁	19,3	44,1	30	359
МС ₂	0,8	58,9	40	356
Ініційована олігомеризація в розчині ($T = 453\text{ K}$, $\tau = 360\text{ хв}$, $C_{in(ГПБ)} = 1,0\% \text{ мас.}$)				
МС ₁	21,8	14,1	60	357
МС ₂	22,6	12,6	80	354

Виходи продукту за другою стадією олігомеризації обох модельних сумішей (МС₁ та МС₂) є вищими, порівняно із виходами продукту одержаних емульсійним методом, так як в реакцію олігомеризації вступає ДЦПД і залишковий стирен. Також олігомери, одержані ініційованою олігомеризацією, характеризуються низьким показником ненасиченості, проте, значно вищою колірністю. Колір олігомеру, одержаного з МС₂, до складу якої входить значна частка ДЦПД, є значно

Встановлено, що при олігомеризації в емульсії ДЦПД практично не вступає в реакцію, так як температура процесу є невисокою (323 К). Визначено, що ненасиченість та густина олігомеризату поступово зменшуються у ході олігомеризації в емульсії МС₁. Характер наведених закономірностей, з використанням МС₁ як дисперсної фази, повністю співпадає із закономірностями одержаними у результаті емульсійної коолігомеризації з використанням як дисперсної фази фракції С₉.

Після розділення емульсії і виділення олігомеру зі стадії емульсійної олігомеризації,

вищим за показник кольору олігомеру отриманого з MC_1 , в якій переважає вміст стирену. Отже, ДЦПД спричинює потемніння олігомеру, особливо при температурі вище 353 К.

Сумарний вихід олігомеру за обома стадіями становить 41,1 % мас. і 23,4 % мас. для MC_1 і MC_2 , відповідно. В результаті двостадійної олігомеризації отримано олігомери різних типів – стиреновий (переважають ланки стирену) та циклопентадієновий (переважають циклопентадієнові ланки).

На основі отриманих даних показано можливість поєднання емульсійної коолігомеризації фракції C_9 з впровадженою в промисловості ініційованою коолігомеризацією фракції C_9 з метою одержання різних типів коолігомерів. Зокрема, коолігомери стирену (показник кольору 30-40 мг $I_2/100$ мл) використовують як плівкоутворювачі, а коолігомери циклопентадієну (показник кольору 60-80 мг $I_2/100$ мл) – застосовують для одержання функціональних похідних (клеї для друкарських фарб) та як компоненти корозостійких покриттів (покращують адгезію).

Коолігомеризація суміші ненасичених вуглеводнів фракції C_9 в емульсії другого роду

В емульсійних системах другого роду дисперсійним середовищем є олія (фракція C_9), а дисперсною фазою – вода. Необхідною умовою утворення емульсії другого роду [фракція C_9 – вода] є наявність оліворозчинних емульгаторів, які використовують для утворення емульсії типу «вода в олії». Для дослідження обрано емульгатори: полігліцерил полірицинолеат (ПГПР), із числом ГЛБ – 6, та емульгатор «Естер А» (суміш моно- і ди- гліцеридів олеїнової кислоти), із числом ГЛБ – 3.

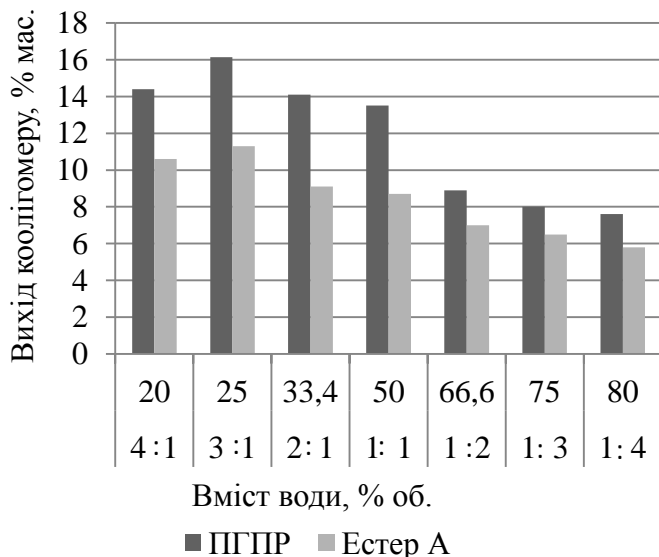


Рис. 8. Залежність виходу коолігомеру від вмісту води у дисперсійній системі ($T = 303$ К, $C_{in(ПБ)} = 1,0$ % мас., інтенсивність перемішування 1600 об/хв., $\tau = 180$ хв)

Для визначення оптимальної концентрації емульгаторів, досліджено зміну поверхневого натягу олії (фракції C_9) та встановлено значення їх ККМ. Результати досліджень показують, що у присутності емульгаторів II роду поверхневий натяг фракції C_9 стрімко знижується до значення, що відповідає точці ККМ емульгатора (ПГПР – 0,8 % мас., «Естер А» – 0,6 % мас.). Збільшення концентрації емульгатора понад оптимальну (точка ККМ) є малоефективним, оскільки не впливає на значення поверхневого натягу.

Дослідження впливу співвідношення фаз [дисперсна фаза] : [дисперсійне середовище] проводили в межах 1:1 ÷ 1:4 та 2:1 ÷ 4:1 (рис.8).

Таблиця 4

Фізико-хімічні показники коолігомерів, отриманих коолігомеризацією в емульсії другого роду

Емульгатор	[фракція C ₉]:[вода]	БЧ, г Br ₂ /100г	M _м	T _{розм.} , К	Колір, мг I ₂ /100мл
ПГПР	1:1	37,6	560	336	20-30
	1:2	46,9	535	332	30
	1:3	47,1	525	330	30
	1:4	48,3	500	330	20-30
	2:1	37,1	565	338	20-30
	3:1	33,7	575	348	30
	4:1	36,8	570	340	30
Естер А	1:1	46,7	530	331	30
	1:2	47,6	525	332	30
	1:3	48,8	500	330	30-40
	1:4	49,4	495	333	30-40
	2:1	44,3	535	333	30
	3:1	42,1	545	334	30
	4:1	40,4	545	334	30

Інші характеристики коолігомеру при підвищенні температури практично не змінюються, що вказує на недоцільність проведення реакції при вищих температурах. Тому, оптимальною температурою процесу коолігомеризації в емульсії другого роду є T = 303 К.

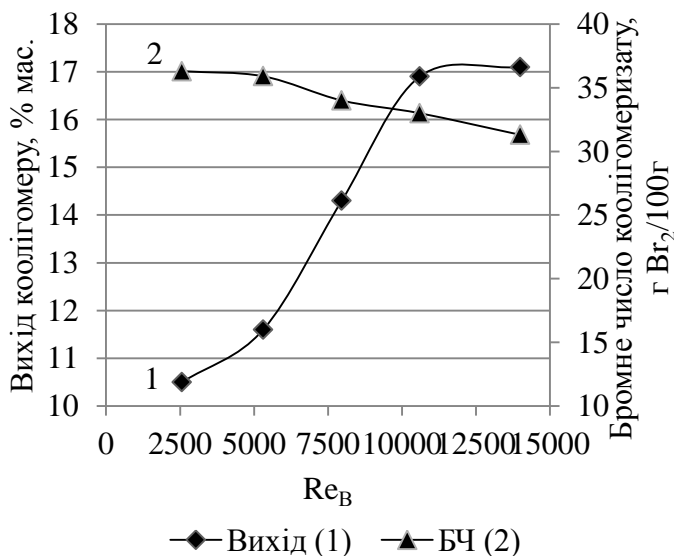


Рис. 9. Вплив інтенсивності перемішування на вихід продукту (1) та ненасиченість коолігомеризату (2) (T = 303 К; [фракція C₉] : [вода] = 3:1; τ = 180 хв; C_{ініц(ПК)} = 1,0 % мас.; C_{ем(ПГПР)} = 0,8 % мас.)

Результати досліджень показують (табл.4), що збільшення частки фракції C₉ втричі, відносно води в реакційній суміші, сприяє збільшенню виходу коолігомеру (16,1 % мас.).

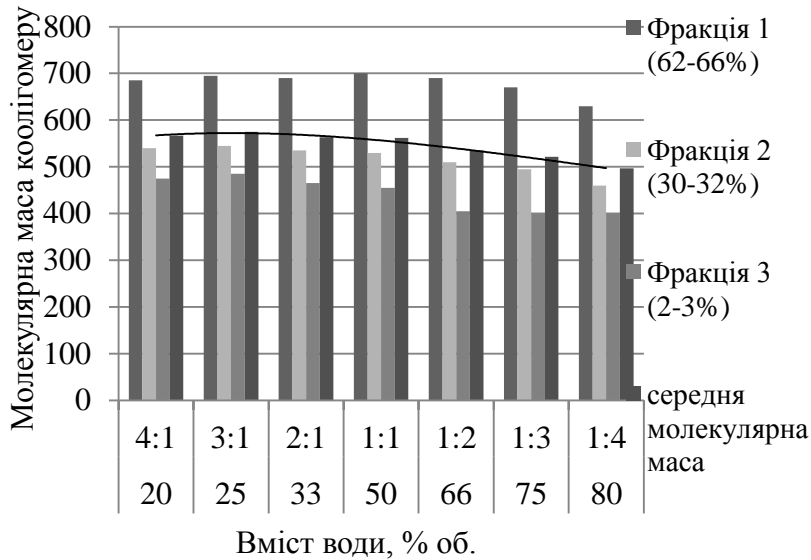
Встановлено, що оптимальне співвідношення компонентів процесу коолігомеризації в емульсії II роду становить [фракція C₉] : [вода] = 3:1. Найвищого виходу коолігомеру (16,1 % мас.) досягнуто при використанні емульгатора ПГПР з концентрацією 0,8 % мас.

З підвищенням температури процесу незначно зростає вихід коолігомеру (16,1 % мас. при T = 303 К; 17,6 % мас. при T = 333 К), також при T = 333 К погіршується колірність (40 - 50 мг I₂/100 мл) НПС.

Досліджено вплив інтенсивності перемішування на вихід продукту. Значення критерію Рейнольдса для швидкостей 400 – 1200 об/хв знаходиться в межах 7964 > Re > 2565, тобто реакція емульсійної коолігомеризації другого роду відбувається у перехідній області. Збільшення кількості обертів перемішувального пристрою до 1600 об/хв приводить до переходу в турбулентний режим (Re = 10600), що позитивно впливає на процес коолігомеризації. Встановлено, що швидкість перемішування 1600 об/хв є достатньою для рівномірного розподілення фаз у

реакційному об'ємі при коолігомеризації в емульсії другого роду. Досліджено

молекулярно-масовий розподіл коолігомерів, одержаних коолігомеризацією в емульсії другого роду. Встановлено залежність молекулярної маси від об'ємної частки води у реакційній суміші (рис. 10).



Найбільший вміст коолігомеру першої та другої фракції (66,88 % мас) одержано при співвідношенні фаз [фракція C₉] : [вода] = 1:1.

Аналіз гістограми показує, що об'ємне співвідношення [фракція C₉] : [вода] суттєво впливає на середню молекулярну масу коолігомеру. При збільшенні вмісту фракції C₉ у реакційній системі, зростає середня молекулярна маса продукту.

Рис.10. Молекулярно-масовий розподіл коолігомерів

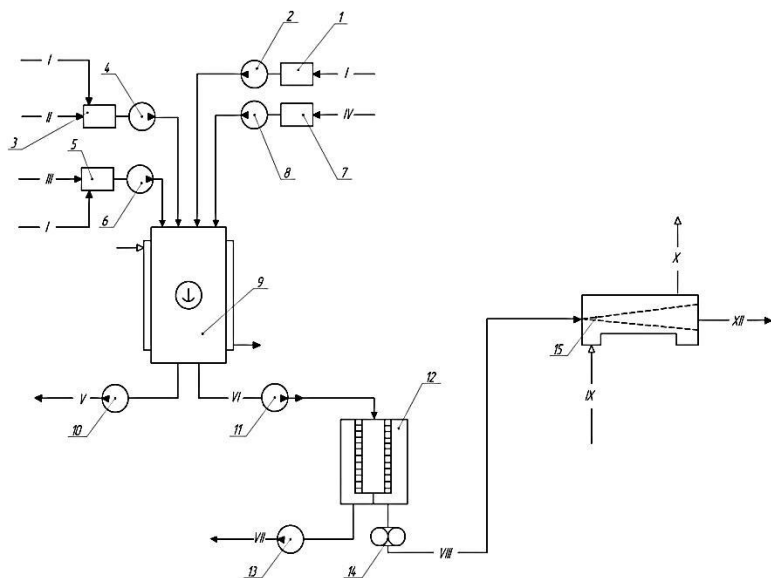
Окремі фракції коолігомеру відрізняються між собою та вихідним коолігомером за значенням молекулярної маси. Молекулярна маса 1-ої фракції приблизно на 150 одиниць вища за середню молекулярну масу.

Визначено оптимальні технологічні параметри процесу коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉ в емульсії другого роду: C_{ін (ПБ)} = 1,0 % мас., C_{ем (ПТТР)} = 0,8 % мас., τ = 180 хв, T = 303 K, співвідношення компонентів [фракція C₉] : [вода] = 3:1, швидкість перемішування – 1600 об/хв. За оптимальних умов одержано коолігомер з виходом 16,1 % мас. і фізико-хімічними характеристиками: молекулярна маса – 575, бромне число – 33,9 г Br₂/100 г, температура розм'якшення – 348, показник кольору – 30 мг I₂/100 мл.

Технологія емульсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів побічних продуктів піролізу виробництва етилену

На основі отриманих результатів досліджень створено технологічну схему процесу виробництва коолігомерів з ненасичених вуглеводнів фракції C₉ (рис. 11).

Процес емульсійної коолігомеризації фракції C₉ проводять періодичним способом. Готують 50 %-ві водні розчини ініціатора та емульгатора. Вода з ємності поз. 5 насосом поз. 6 подається в реактор емульсійної коолігомеризації поз. 9. З ємності поз. 1 насосом поз. 2 у реактор подається розчин емульгатора (Е-30), туди ж з ємності поз. 3 насосом поз. 4 подається розчин ініціатора ПК. Фракція C₉ з ємності поз. 7 насосом поз. 8 подається в реактор. Реакційна суміш нагрівається до температури 323 K, теплообмін в реакторі відбувається за рахунок подачі водяної пари в оболонку реактора. Процес емульсійної коолігомеризації проводять впродовж 180 хвилин при постійному інтенсивному перемішуванні. Після завершення процесу одержують водно-вуглеводневу емульсію. Частину води, що розділилася безпосередньо в реакторі, насосом поз. 10 подають на очистку.



Апарати: 1, 3, 5, 7 – ємності; 2, 4, 6, 8, 10, 11, 13 – відцентрові насоси; 9 – реактор емульсійної коолігомеризації; 12 – центрифуга; 15 – сушарка; 14 – плунжерний насос.

Потоки: I – вода; II – емульгатор; III – ініціатор; IV – фракція C_9 ; V – водна фаза (вода з залишками емульгатора); VI – водно-вуглеводнева емульсія; VII – водно-вуглеводнева емульсія, що містить непрореаговані сполуки; VIII – коолігомер з часткою непрореагованих вуглеводнів; IX – повітря; X – повітря з часткою непрореагованих вуглеводнів; XI – коолігомер.

Рис.11. Принципова технологічна схема емульсійного процесу коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9

Водна емульсія коолігомеризату насосом поз. 11 подається на розділення в центрифугу поз. 12. Після розділення коолігомер з невеликою часткою фракції, плунжерним насосом 14, подається в стрічкову сушарку поз. 15 на досушування. Водно-вуглеводнева емульсія, що містить непрореаговані ДЦПД, інден та інші ненасичені сполуки насосом поз. 13 подається на повторне розділення і, в подальшому використовується для високотемпературної ініційованої коолігомеризації (II стадія).

Складено постадійний баланс матеріальних потоків процесу синтезу коолігомерів емульсійною коолігомеризацією та обчислено витратні коефіцієнти на сировину.

У лабораторії ТОВ «Карпатнафтохім» (м. Калуш) проведено випробування зразків коолігомерів, синтезованих емульсійною коолігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракції C_9 , і встановлено їх відповідність вимогам ТУ У 6-05743160.020-99 «Смола нафтополімерна лакофарбова синтетична».

ВИСНОВКИ

1. Одержано нові теоретичні та експериментальні результати, які дозволили вирішити важливе науково-прикладне завдання – розробити основи технології перероблення рідких побічних продуктів піролізу виробництва етилену методом емульсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 у НПС.

2. За результатами досліджень процесу коолігомеризації в емульсії ненасичених вуглеводнів фракції C_9 з'ясовано вплив природи і концентрації ініціаторів, температури, тривалості процесу, режиму перемішування середовища, природи і концентрації емульгаторів, співвідношення фаз, природи розчинника на вихід і фізико-хімічні характеристики одержаних коолігомерів.

3. Визначено ефективний ініціатор і емульгатор та оптимальні параметри

проведення процесу коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 в емульсії першого роду: температура реакції – 323 К, тривалість проведення процесу – 180 хв, концентрація ініціатора персульфату калію 1,0 % мас. (в перерахунку на фракцію C_9), концентрація емульгатора Е-30 – 0,7 % мас. (в перерахунку на дисперсійне середовище), інтенсивність перемішування – 1600 об/хв., співвідношення компонентів [дисперсна фаза (фракція C_9)] : [дисперсійне середовище (вода)] = 1:2, які дозволяють одержувати коолігомери з виходом 17,8 % мас. (в перерахунку на фракцію C_9), або 36,9 % мас. (в перерахунку на ненасичені вуглеводні фракції) та хорошими фізико-хімічними характеристиками.

4. Встановлено, що збільшення вмісту фракції C_9 в реакційній суміші у процесі коолігомеризації в емульсії другого роду сприяє збільшенню виходу продукту та середньої молекулярної маси коолігомерів. На основі результатів досліджень вибрано оптимальні умови процесу: $T = 303$ К, $C_{ін(ПБ)} = 1,0$ % мас., $C_{ем(ПГПР)} = 0,8$ % мас., режим перемішування 1600 об/хв., співвідношення фаз [дисперсна фаза (вода)]:[дисперсійне середовище (фракція C_9)] = 1:3.

5. Визначено структуру та орієнтовний склад отриманих коолігомерів хімічними та фізико-хімічними методами дослідження. Одержана нафтополімерна смола містить в основному ланки стирену та його похідних.

6. На основі олігомеризації модельних сумішей показано можливість використання вуглеводнів, що не прореагували на стадії коолігомеризації в емульсії у процесах високотемпературної ініційованої коолігомеризації. Таким чином одержано олігомери двох типів, що розширює області їх використання, та забезпечує максимальне перетворення ненасичених вуглеводнів сировини.

7. За результатами випробовувань зразків коолігомерів, проведених на ТОВ «Карпатнафтохім» (м. Калуш Івано-Франківської обл.), встановлено їх відповідність вимогам ТУ У 6-05743160.020-99 «Смола нафтополімерна лакофарбова синтетична» та можливість використання як заміника олії у лакофарбовій промисловості. Розроблено принципову технологічну схему процесу коолігомеризації в емульсії ненасичених вуглеводнів фракції C_9 . Складено матеріальний баланс та розраховано витратні коефіцієнти сировини для процесу емульсійної коолігомеризації.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Фуч У.В.** Вивчення впливу природи емульгатора на процес коолігомеризації в емульсії вуглеводневої фракції / У.В. Фуч, Б.О. Дзіняк, Р.О. Субтельний // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2015. – № 4/6 (65). – С. 54 – 57. (*Index Copernicus, РИНЦ*). (Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)

2. **Фуч У.В.** Коолігомеризація ненасичених вуглеводнів фракції C_9 у зворотніх емульсіях / У.В. Фуч, З.Ю. Савчин, Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк // Науковий Вісник Національного лісотехнічного університету України. – 2015. – № 25.3. – С. 178 – 183. (*Index Copernicus*). (Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)

3. **Фуч У.В.** Дослідження емульсійної коолігомеризації фракції C_9 за різних способів стабілізації емульсійної системи / У.В. Фуч, О.М. Оробчук, Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. – 2015. – № 25.6. – С. 236 – 242. (*Index Copernicus*). (Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)

4. Субтельний Р.О. Коолігомеризація в емульсії вуглеводнів фракції C_9 з використанням персульфату калію / Р.О. Субтельний, **У.В. Фуч**, Л.В. Ревенко, Б.О. Дзіняк // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – № 761. – С. 209 – 212. (Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)

5. Субтельний Р.О. Дослідження емульсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 в різних дисперсійних середовищах / Р.О. Субтельний, **У.В. Фуч**, Б.В. Поліщук, Б.О. Дзіняк // Вісник Національного університету „Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – №787. – С. 159 – 163. (Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)

6. **Фуч У.В.** Вплив емульгування на перебіг емульсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів / У.В. Фуч, Р.О. Субтельний // Сьома всеукраїнська конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодні»: тези доп., Донецьк, 11 березня 2013 р. – Донецьк, 2013. – С. 158. (Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)

7. **Фуч У.В.** Емульсійна коолігомеризація ненасичених вуглеводнів фракції C_9 / У.В. Фуч, Л.В. Ревенко, З.В. Палюх, Р.О. Субтельний // Чотирнадцята наукова конференція «Львівські хімічні читання - 2013»: тези доп., Львів, 26 – 29 травня 2013 р. – Львів, 2013. – С. Т. 24. (Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)

8. **Fuch U.V.** The effect of surface tension of dispersion medium on the process of emulsion cooligomerization of C_9 fraction / U.V. Fuch, R.O. Subtelnyy, L.R. Guminilovych, Z.Yu. Maresh // Chemistry and Chemical Technology: Proceedings of the 3rd International Conference of Young Scientists CCT-2013. Lviv, November 21 – 23, 2013. – Lviv, 2013. – P. 34. (Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)

9. **Фуч У.В.** Вплив концентрації емульгатора на перебіг процесу емульсійної коолігомеризації фракції C_9 / У.В. Фуч, Б.В. Поліщук, З.Ю. Палюх // XI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії: тези доп., Харків, 14 – 18 квітня 2014 р. – Харків, 2014. – С. 25. (Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)

10. **Фуч У.В.** Коолігомеризація в емульсії вуглеводневих фракцій / У.В. Фуч, Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк // VII міжнародна науково-технічна конференція “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”: тези доп., Львів, 19 – 24 травня 2014 р. – Львів, 2014. – С. 197. (Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)

11. **Фуч У.В.** Основні закономірності процесу емульсійної коолігомеризації / У.В. Фуч, Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: Матеріали VII міжнародної науково-технічної конференції 19 – 24 травня 2014 р. – Львів, 2014. – С. 286 – 287. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

12. **Фуч У.В.** Коолігомеризація в дисперсіях другого роду вуглеводневої фракції / У.В. Фуч, О.М. Оробчук, Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк // The International Scientific Association «Global scientific unity 2014» 26 – 27 September 2014. – Prague, 2014. – Volume 1. – P. 206-212. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

13. Дзіняк Б.О. Визначення оптимальних умов емульсійної коолігомеризації фракції C₉ шляхом створення математичної моделі / Б.О. Дзіняк, Р.О. Субтельний, О.М. Оробчук, **У.В. Фуч** // Сучасні енергетичні установки на транспорті і технології та обладнання для їх обслуговування: Матеріали 6 Міжнародної науково-практичної конференції 24-25 вересня 2015 р. – Херсон: Херсонська державна морська академія. – 2015. – С. 179-180. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

АНОТАЦІЯ

Фуч У.В. Коолігомеризація в емульсії суміші ненасичених вуглеводнів побічних продуктів піролізу. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу. – Національний університет «Львівська політехніка» МОН України, Львів, 2016.

Дисертація присвячена розробленню основ технології одержання коолігомерів методом емульсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів рідких побічних продуктів етиленових виробництв. Встановлено основні закономірності процесу коолігомеризації в емульсіях першого та другого роду. З'ясовано характер впливу температури, тривалості процесу, концентрації і природи ініціаторів та емульгаторів, природи розчинника, співвідношення компонентів емульсійної системи на вихід і фізико-хімічні характеристики одержаних коолігомерів.

Встановлено оптимальні умови проведення емульсійної коолігомеризації. Обрано ефективний ініціатор (персульфат калію) та аніоноактивний емульгатор першого роду (Е-30), які дозволяють отримати коолігомери з високим виходом та задовільними фізико-хімічними показниками.

Розроблено принципову технологічну схему процесу одержання коолігомерів емульсійним методом.

Ключові слова: коолігомер, емульсійна коолігомеризація, ініціатор, емульгатор, фракція C₉.

АННОТАЦИЯ

Фуч У.В. Коолигомеризация в эмульсии смеси непредельных углеводородов побочных продуктов пиролиза. - На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по

специальности 05.17.04 – технология продуктов органического синтеза. – Национальный университет «Львовская политехника» МОН Украины, Львов, 2016.

Диссертация посвящена разработке основ технологии получения коолигомеров методом эмульсионной коолигомеризации непредельных углеводородов жидких побочных продуктов этиленовых производств. Установлены основные закономерности процесса коолигомеризации в эмульсиях первого и второго рода. Изучено характер влияния температуры, продолжительности процесса, концентрации и природы инициаторов и эмульгаторов, природы растворителя, соотношение компонентов эмульсионной системы на выход и физико-химические характеристики полученных коолигомеров. Выбраны оптимальные условия проведения эмульсионной коолигомеризации. Избран эффективный инициатор (персульфат калия) и анионоактивный эмульгатор первого рода (Е-30), которые позволяют получить НПС с высоким выходом и отличными физико-химическими показателями. Разработана принципиальная технологическая схема процесса получения коолигомеров эмульсионным методом.

Ключевые слова: коолигомер, эмульсионная коолигомеризация, инициатор, эмульгатор, фракция C₉.

SUMMARY

Fuch. U.V. Co-oligomerization in emulsion of mixture of unsaturated of hydrocarbon pyrolysis by-products. – On the rights of manuscript.

Thesis for the degree of PhD of Technical Sciences, specialty 05.17.04 – Technology of Organic Synthesis Products – Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2016.

The dissertation is devoted to the development of technology basics of co-oligomers obtaining by emulsion co-oligomerization of unsaturated hydrocarbons of liquid by-products of ethylene production. The basic regularities of co-oligomerization in emulsions of first and second kind have been determined. The effect of temperature, process time, concentration and nature of the initiators and emulsifiers, the nature of the solvent and dispersion medium, component ratio of the emulsion system on the yield, physical and chemical properties of obtained co-oligomers has been determined.

It was found that co-oligomerization of mixture of unsaturated hydrocarbons in emulsions of first and second kind is not affected by the process temperature and concentration of initiator.

The main influence on the reaction has emulsification process, which, in turn, depends on the volume fraction of the dispersion medium, the concentration of the emulsifier and the mode of mechanical mixing.

The optimum conditions of emulsion co-oligomerization of C₉ fraction was found to be: T = 323 K, C_{иН} = 1.0% wt., C_{ем} = 0.7% wt., τ = 180 minutes, the ratio of phases 1: 2, speed 1600 rev / min.

The efficient initiator (potassium persulfate) and the anion-active emulsifier of first kind (E-30) was selected, which allow to obtain co-oligomers with high yield (17,8 % wt.)

and satisfying physical and chemical parameters (color - 30 mg I₂/100 ml, molecular weight - 685, softening temperature - 358 K, unsaturation - 30.3 g Br₂/100 g).

The basic technological scheme of the process of obtaining of co-oligomers from liquid by-products of pyrolysis of C₉ fraction by emulsion method has been created.

Material balance and consumption coefficients of raw materials for the process of emulsion co-oligomerization have been calculated.

Based on chromatographic, infrared spectroscopic and chemical analysis it was found that the products, obtained by co-oligomerization emulsion, contain in their structure units of styrene-vinyl toluene.

Keywords: co-oligomer, emulsion co-oligomerization, initiator, emulsifier, C₉ fraction.