

**Висновки.** Вивчено кінетичні закономірності реакції окиснення  $\alpha$ -етилакролеїну та кротонового альдегіду в гліцидолі. Показано, що ця реакція описується кінетичними законами для паралельних реакцій другого порядку. Обчислені константи швидкостей витрати пероксиду водню і нагромадження ненасиченої кислоти і її естеру при різних концентраціях каталізатора і температурах та обчислені активаційні параметри реакції. Встановлено залежності відношення естер: кислота від температури, концентрації каталізатора і співвідношення спирт : альдегід. Показано, що дані про залежність складу продуктів реакції від умов її проведення узгоджуються з кінетичними параметрами реакції.

1. Піх З.Г., Ємець Г.П., Бойко В.Б., Жизневський В.М. Окиснення ненасичених альдегідів різними окисдантами // *Пр. Наук. тов. ім. Шевченка.* – 2003. – Т. 10. Хімія і біохімія. – С. 90–102.
2. Піх З.Г., Купцевич О.Я., Ємець Г.П. // *Кінетика реакції окислювального алкоксилування ненасичених альдегідів* // *Доп. НАН України.* – 2000. – № 2. С. 143–148.
3. Піх З.Г., Долошицька Г.П., Нікітішин Є.Ю. Окислення  $\alpha$ -етилакролеїну пероксидом водню в середовищі алілового спирту. // 2002. – №6. – С. 40–44.

УДК 678.747

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

## ПОБУДОВА МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ ОДЕРЖАННЯ КООЛІГОМЕРІВ НА ОСНОВІ ФРАКЦІЇ C<sub>9</sub> З ВИКОРИСТАННЯМ АМІНОПЕРОКСИДІВ

© Субтельний Р.О., Курташ Ю.А., Дзіняк М.Б., Дзіняк Б.О., 2007

**Описано одержання нафтополімерних смол олігомеризацію фракції C<sub>9</sub> з використанням амінопероксидних ініціаторів. Побудовано математичну модель одержання коолігомерів. Встановлено основні закономірності та вибрано оптимальні умови процесу олігомеризації.**

**The synthesis of aromatic petroleum resins by fraction C<sub>9</sub> oligomerization in the presence of aminoperoxide initiators. A mathematical model of process of obtaining cooligomers has been built. The major features of the process have been investigated and optimum conditions have been selected.**

**Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Як побічні продукти на етиленових виробництвах одержується значна кількість рідких продуктів піролізу (РПП), що є складною сумішшю різноманітних вуглеводнів: олефінів, ароматичних, циклічних, вінілароматичних тощо. До складу РПП входить фракція C<sub>9</sub> (423–473 К), яка містить значну кількість (до 60 % мас.) алкенілароматичних та дієнових вуглеводнів, і використовується, переважно, для одержання коолігомерів, відомих під назвою “нафтополімерні смоли” (НПС) [1].

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** На території України НПС одержують ініційованою коолігомеризацією вуглеводневих фракцій C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub> (або C<sub>9</sub>), у присутності ініціаторів [1]. Відомими ініціаторами таких процесів є: ацилперокси, гідроперокси [1], термостабільні алкілперокси [2] та кремнійорганічні перокси [1, 3]. До недоліків, відомих у таких процесах ініціаторів, потрібно зарахувати необхідність застосування високих температур процесу.

Одним з напрямків вдосконалення існуючих технологічних процесів виробництва НПС є пошук ефективних ініціюючих та каталітичних систем. Тому дослідження, пов'язані з розробленням нових амінопероксидних ініціаторів та їх використання для коолігомеризації суміші ненасичених вуглеводнів рідких продуктів піролізу (РПП), що дозволило б інтенсифікувати процес та одержати продукти з покращеними експлуатаційними характеристиками є актуальними у теперішній час.

Використання для олігомеризації фракції C<sub>9</sub> N-заміщених амінопероксидних ініціаторів (АП) загальної формули C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-O-O-CH<sub>2</sub>-N-R<sub>1</sub>R<sub>2</sub> проводити коолігомеризацію в порівняно м'яких умовах, за рахунок пониженої енергії активації їх розкладу.

**Мета роботи.** Мета роботи полягала в розробленні технології виробництва коолігомерів на основі ненасичених вуглеводнів фракції C<sub>9</sub> рідких продуктів піролізу дизельного палива у присутності N-заміщених амінопероксидних ініціаторів.

**Обговорення результатів.** З метою встановлення впливу умов проведення коолігомеризації (концентрації амінопероксидного ініціатора, температури та тривалості олігомеризації) на вихід та фізико-хімічні властивості одержаних коолігомерів, проведено дослідження методом планування експерименту [4]. Для математичного опису хіміко-технологічного процесу (коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C<sub>9</sub> РПП дизельного палива) доцільно застосувати модель ортогонального центрального композиційного планування (ОЦКП). Регресивне рівняння розв'язку ОЦКП матиме такий вигляд:

$$y=b_0+b_1X_1+b_2X_2+b_3X_3+b_{12}X_1X_2+b_{13}X_1X_3+b_{23}X_2X_3+b_{11}X_1^2+b_{22}X_2^2+b_{33}X_3^2$$

На основі даних дериватографічного аналізу амінопероксидів обрано модельний ініціатор – N-трет-бутилпероксиметилен-1-аміно-2-гідроксиетан (II) та межі досліджуваних умов коолігомеризації.

Як сировину для синтезу НПС використовували фракцію C<sub>9</sub> РПП дизельного палива, яка має такі характеристики: густина – 915 кг/м<sup>3</sup>; бромне число – 115 г Br<sub>2</sub>/100г; молекулярна маса – 102; вміст ненасичених сполук до 45 %, зокрема стиrolу 17,85 %, вінілтолуолів 6,99 %, дициклопентадієну 18,00 %, індену 1,25 %.

Олігомеризацію ненасичених вуглеводнів фракції C<sub>9</sub> РПП дизельного палива досліджували у такому діапазоні змінних факторів: концентрації ініціатора, температури і тривалості реакції (табл. 1). За основний рівень функції X<sub>1</sub> (X<sub>1</sub> = 0) обрано концентрацію 0,064 моль/л, що відповідає 1,0 % мас. у реакційній суміші. „Зоряне плече” для цього експерименту становить α = 1,215 [4].

Таблиця 1

Діапазон змінних значень факторів

Формалізоване позначення рівня	X <sub>1</sub> = -1	X <sub>1</sub> = 0	X <sub>1</sub> = +1	X <sub>1</sub> = -1,215	X <sub>1</sub> = 1,215
C (концентрація ініціатора, моль/л)	0,032	0,064	0,096	0,0114	0,1164
T (температура реакції, К)	413	433	453	315	550
τ (тривалість реакції, год.)	4	6	8	2,28	9,72

Ефективність коолігомеризації фракції C<sub>9</sub> оцінювали за такими функціями відгуку:

y<sub>1</sub> – вихід НПС, % мас.; y<sub>2</sub> – колір НПС, мг J<sub>2</sub>/100 мл; y<sub>3</sub> – бромне число НПС, г Br<sub>2</sub>/100 г.

Таблиця 2

Результати модельної коолігомеризації

№	Умови коолігомеризації			Властивості коолігомеру				
	C <sub>АП</sub> , моль/л	T, К	τ, год.	Вихід, % мас.	Бромне число, гBr <sub>2</sub> /100г	Молекулярна маса	T <sub>розм.</sub> , К	Колір, мгJ <sub>2</sub> /100см <sup>3</sup>
1	0,096	453	8	33,4	22,1	630	353	60
2	0,032	453	8	26,0	24,2	635	350	40
3	0,096	413	8	26,2	24,6	645	352	40
4	0,032	413	8	20,3	26,1	650	347	30
5	0,096	453	4	31,7	23,0	630	353	60
6	0,032	453	4	25,0	25,2	635	350	30
7	0,096	413	4	24,8	26,3	645	352	40
8	0,032	413	4	18,9	28,1	650	347	30
9	0,011	433	6	19,1	27,3	650	348	20
10	0,116	433	6	35,4	19,9	630	351	40
11	0,064	315	6	14,5	32,1	660	350	40
12	0,064	550	6	39,4	14,7	615	352	80
13	0,064	433	2,28	20,1	26	645	351	30
14	0,064	433	9,72	32,2	17,8	640	352	40
15	0,064	433	6	27,4	25,3	640	351	40

Після розкодування змінних одержуємо рівняння, що описують залежність виходу (В), кольору (К) та бромного числа (БЧ) коолігомеру від концентрації амінопероксидного ініціатора (С), температури (Т) та тривалості олігомеризації ( $\tau$ ):

$$B = -36,23 + 130,63C + 0,128T \quad (1)$$

$$БЧ = -8,56 + 0,075T \quad (2)$$

$$K = 1684,6733 - 224,57C - 3157,47T + 19,92\tau + 304,45CT - 31,32C^2 + 1475,29T^2 - 9,96\tau^2 \quad (3)$$

Як свідчать регресивні рівняння для виходу та бромного числа коолігомеру, вони залежать від температури процесу та концентрації ініціатора. Тривалість коолігомеризації на ці показники має незначний вплив, про що свідчать розраховані значення  $t$  (відношення для усіх коефіцієнтів регресії). Ускладнене рівняння залежності кольору коолігомеру свідчить про те, що на цей показник впливають також інші чинники, зокрема, умови атмосферної та вакуумної дистиляції.

Оптимізацію коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції  $C_9$  проводили, розв'язуючи систему рівнянь (1)–(3) з метою одержання максимального виходу НПС, яка характеризувалась би мінімальним показником кольору та максимальним значенням бромного числа.

Внаслідок проведених розрахунків встановлено орієнтовні оптимальні умови коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції  $C_9$  ініційованої N-заміщеним амінопероксидами:

- (I) N-трет-бутилпероксиметилен-N,N-диметиламін;
- (II) N-трет-бутилпероксиметилен-1-аміно-2-гідроксиетан;
- (III) (2-(трет-бутилпероксиметиламіно)-2-гідроксиметил-1,3-пропандіол;
- (IV) трет-бутил піперидинометил пероксид;
- (V) 2-[4-(трет-бутилпероксиметил)піперазинометилперокси]-2-метилпропан;
- (VI) N1-(трет-бутилпероксиметил)-4-хлоранілін;
- (VII) N1,N1-ди(трет-бутилпероксиметил)-4-(трет-бутилперокси)анілін.

Таблиця 3

#### Оптимальні умови одержання коолігомерів

АП	Концентрація ініціатора, моль/л	Температура реакції, К	Тривалість реакції, год	Вихід коолігомеру, %мас.
I	0,064	433	6	31,5
II	0,064	453	6	30,5
III	0,096	473	6	23,4
IV	0,064	453	6	22,7
V	0,064	473	6	25,6
VI	0,096	453	6	37,3
VII	0,096	473	6	41,5

**Висновки.** За результатами проведених досліджень побудовано математичну модель коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції  $C_9$ , яка адекватно описує залежність виходу та показників НПС від впливу основних факторів процесу (температури, тривалості реакції, концентрації ініціатора).

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. *Химия и технология нефтеполимерных смол.* – М.: Химия, 1999. – 302 с. 2. Дзіняк Б.О. *Технологія одержання нафтополімерних смол олігомеризацією фракції  $C_9$ .*: Автореф. дис... канд. техн. наук: 05.17.04 / Держ. ун-т "Львівська політехніка". – Львів, 1995. – 19 с. 3. Магорівська Г.Я. *Одержання синтетичних смол на основі побічних продуктів нафто- і коксохімії // Тез. доп. V Укр. конф. молодих вчених з високомолекулярних сполук.* – К., 2003. – 95 с. 4. Саутин С.Н, Пунин А.Е. *Теоретические основы планирования экспериментальных исследований в химии и химической технологии.* – Л.: Химия, 1979. – 68 с.