

Існує декілька можливостей використання отриманих результатів у промисловому процесі при окисненні циклогексану до циклогексанолу і циклогексанону в дифузійній області у присутності досліджених каталітичних систем:

1. Якщо за таких умов на реакцію надходить однакова кількість сировини, то використання ДБКР дозволяє підвищити продуктивність за цільовими продуктами за рахунок підвищення селективності за цільовими продуктами.
2. Завдяки тому, що селективність за цільовими продуктами у присутності запропонованих каталітичних систем залишається високою при вищій конверсії, то збільшенням об'ємного співвідношення повітря/циклогексан за один і той самий час можна досягнути вищої конверсії, що приведе до зменшення витрат електричної і теплової енергії на рециркуляцію непрореагованого циклогексану.

Отже, отримані результати показують, що використання незначних кількостей електронодонорних сполук, таких, як краун-ефіри, дозволяє при проведенні окислення циклогексану в дифузійній області поряд із зміною співвідношення циклогексанон/циклогексанол покращити техніко-економічні показники процесу за рахунок збільшення конверсії циклогексану і покращання селективності за цільовими продуктами.

*1. Вплив краун-ефірів на каталітичне окиснення циклогексану / Мельник Ю.Р., Реутський В.В., Мокрий Є.М. // Доп. НАН України. 2001. – №1. – С.154 – 157. 2. Тимчасовий регламент виробництва адипінової кислоти ВАТ "Рівнеазот".*

УДК 678.747.

Г.М. Рипка, І.Є. Никулишин, З.Г. Піх  
Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра технології органічних продуктів

## **КАТАЛІТИЧНА ОЛІГОМЕРИЗАЦІЯ ОЛЕФІНВМІСНОЇ ФРАКЦІЇ C<sub>5</sub>**

© Рипка Г.М., Никулишин І.Є., Піх З.Г., 2002

**Встановлено основні закономірності перебігу катіонної олігомеризації дієнів та алкенів, які містяться у фракції C<sub>5</sub>, що одержується піролізом дизельного палива. Запропонований новий ефективний каталізатор процесу – гомогенний комплекс хлориду алюмінію з етилацетатом в органічному розчиннику (ксилолі).**

**The main conformities with a law of catalytic oligomerization of dienes and alkenes contained in C<sub>5</sub> fraction have been obtained by pyrolysis of Diesel fuel were determined. New effective catalyst of process – homogeneous complex of aluminium chloride with ethylacetate in the organic solvent (xylene) – have been proposed.**

Для синтезу нафтополімерних смол широко використовують як іонну (каталітичну), так і радикальну (термічну та ініційовану) олігомеризацію мономерів. Результати вивчення хімізму та технології олігомеризаційних процесів узагальнені в роботах [1 – 3].

Залежно від будови ненасичених вуглеводнів сировини, одержавані смоли класифікують так:

- ароматичні смоли, синтезовані співолігомеризацією циклопентадієну та алкілароматичних вуглеводнів що містяться в фракціях  $C_{8-10}$  і  $C_5$ ;
- аліфатичні смоли, одержувані співолігомеризацією аліфатичних ненасичених вуглеводнів, що містяться в фракції  $C_5$ ;
- співолімерні смоли, синтезовані співолігомеризацією ненасичених мономерів (алкенілароматичних і аліфатичних), що містяться у фракціях  $C_{8-10}$  і  $C_5$ .

Виготовляють також циклоаліфатичні (нафтенові) смоли, які одержують полімеризацією циклоолефінів, циклодіолефінів або гідруванням ароматичних смол.

У реакцію катіонної олігомеризації легко вступають мономери вінілового та дивінілового рядів рідких продуктів піролізу (РПП), що містять електрондонорні замісники біля подвійного зв'язку ( $\alpha$ -метилстирол, ізопрен, ізобутен, пропен та ін.), тому даний метод олігомеризації широко застосовують для синтезу НПС [4].

Каталізаторами в процесах синтезу НПС є речовини з електрондонорними властивостями (кислоти Льюїса) [1]. Відомо, що в основу класифікації катіонних ініціаторів може бути покладено декілька принципів [5]:

- ◆ групування за природою вихідних сполук;
- ◆ за типом ініціюючого катіона;
- ◆ за механізмом ініціювання.

При будь-якому з них катіонний ініціатор є джерелом позитивно заряджених частинок, що виникають або спонтанно, або в результаті взаємодії з мономером. Найчастіше катіонні ініціатори є поляризованими молекулами різного ступеня складності, або іонною парою. В такому випадку роль негативно зарядженого компонента ініціатора (протиіона) більша, ніж в аніонних системах. Його природа може визначати не тільки реакційну здатність і стереоспецифічність активного центру, але й принципову можливість утворення високомолекулярного полімеру.

Найчастіше при синтезі НПС застосовують каталізатори Фріделя – Крафтса у поєднанні з відповідним співкаталізатором. Галогеніди металів утворюють з мономером карбокатион – активний центр, ріст ланцюга відбувається в результаті приєднання мономера до карбокатиона з подальшим його регенеруванням.

Природа каталізатора сприяє кращому перебігу полімеризації – залежно від різновидності каталізатора, одержують полімери з відмінними властивостями.

Для синтезу за катіонним механізмом аліфатичних нафтополімерних смол найчастіше використовують хлорид алюмінію та комплекси на його основі.

Зважаючи на вищевказане, нами досліджена можливість одержання аліфатичних смол каталітичною олігомеризацією мономерів фракції  $C_5$  – побічного продукту етиленового виробництва, основними смолоутворювальними компонентами якої є: ізопрен (вміст у фракції 14 – 15 % мас.), 1,3-пентадієн (піперілен) (12 – 13 % мас.), циклопентадієн (24 – 25 % мас.) у присутності гомогенних каталітичних систем.

З цією метою синтезовані каталітичні комплекси на основі хлориду алюмінію з естерами жирних кислот у середовищі ароматичного розчинника.

Компонентами каталітичного комплексу є естери кислот, зокрема можуть застосовуватися: метилформіат; етилформіат; н – пропілформіат; метилацетат; етилацетат; н-бутил-ацетат; бутилстеарат; етилкаприлат.

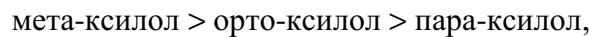
Формулу вказаних сполук можна в загальному вигляді зобразити як  $C_mH_{2m+1}$  (де  $m=0\div 10$ ,  $n=1\div 5$ ). Посеред вказаних естерів перевагу віддають алкілацетатам та пропіонатам з вуглецевим ланцюгом  $C_1 - C_5$  [7].

Як ароматичні вуглеводні (компоненти каталітичного комплексу) використовують: толуол; етилбензол; ксилол; мезитилен або їх поєднання.

Як розчинники використовували аліфатичні (гексан, гептан) та ароматичні (бензол, толуол, ксилол, етилбензол) вуглеводні.

У лабораторних умовах процес здійснювали періодичним способом. Олігомеризацію фракції C<sub>5</sub> проводили в чотиригорлій колбі, обладнаній зворотним холодильником, мішалкою, термометром та барботером інертного газу – аргону. Нагрівання реактора здійснювали за допомогою колбонагрівача. У реактор завантажували фракцію C<sub>5</sub>, вмикали нагрівання, подачу інертного газу. При досягненні температури реакції, через крапельну воронку до реакційної суміші додавали розраховану кількість каталітичного комплексу. Для розкладу каталітичного комплексу на його вилучення одержаний олігомеризат промивали 10 %-м розчином соди. Вуглеводні, що непрореагували, вилучали, проводячи атмосферну відгонку.

Визначення оптимальної концентрації каталітичного комплексу при олігомеризації мономерів фракції C<sub>5</sub> здійснювали у присутності гомогенного каталітичного комплексу складу [AlCl<sub>3</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-O-CO(CH<sub>3</sub>) : (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>], мольне співвідношення компонентів якого становить 1:0,5:2. Вуглеводнева складова комплексу – ксилол - ароматична сполука, що існує у формі трьох ізомерів: орто-, мета- і пара – ксилолу. Оскільки відносна активність у реакціях заміщення в молекулі ксилолу характеризується рядом [7]:

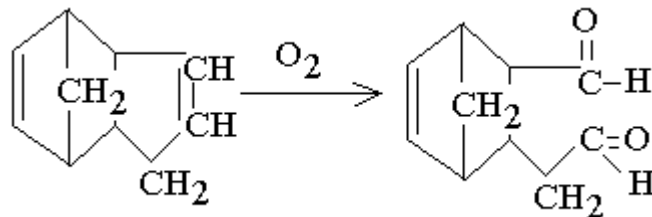


для синтезу каталітичного комплексу використовують метаксилол.

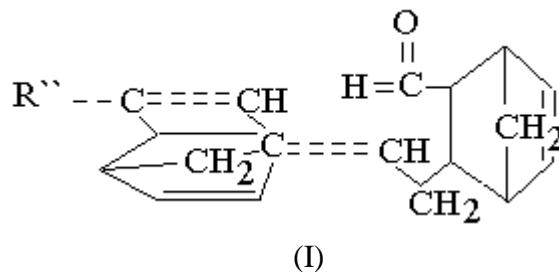
Наявність кисню гальмує олігомеризацію та погіршує колір НПС (за рахунок перебігу реакції окиснення).

До смолоутворювальних компонентів, що викликають потемніння смоли, належать дициклопентадієн (ДЦПД), що утворюється внаслідок димеризації циклопентадієну.

Запропоновано таку схему перетворення ДЦПД за наявності окиснювального середовища [3]:

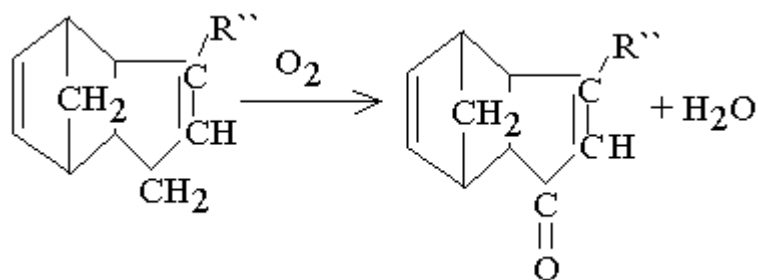


Окиснені молекули, взаємодіючи з ланками полімерного ланцюга, утворюють фульвенову структуру типу:



де R` – поліциклопентадієн.

Внаслідок високої активності метиленової групи ДЦПД у кінцевій молекулі полімерного ланцюга, зумовленої сусіднім подвійним зв'язком п'ятичленного циклу, ймовірним є окиснення цієї групи

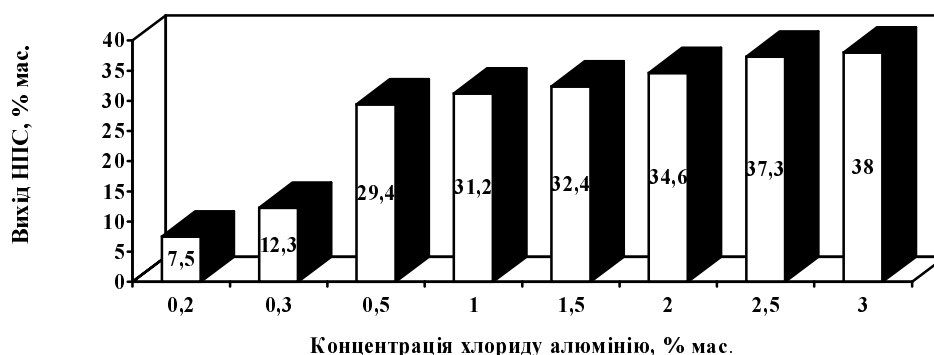


(II)

Причиною темного забарвлення полімерів (у присутності кисню в реакційній системі) є фульвенові структури I та II, кожна з яких містить три спряжені зв'язки. Через високу полярність  $-C=O$  груп такі утворення мають глибше та інтенсивне забарвлення.

Враховуючи вищевказане, з метою покращання кольору НПС олігомеризацію ненасичених вуглеводнів фракції  $C_5$  проводили в атмосфері інертного газу – аргону.

При одержанні смол досліджували вплив концентрації комплексу в реакційному середовищі – 0,3 до 5,0 % мас. (у перерахунку на  $AlCl_3$ , відповідно кількості полімеризованої фракції). Добрі результати щодо синтезу смол одержані при використанні 0,5÷3,0 % мас. каталізатора ( $AlCl_3$ ) (див. рисунок).



*Залежність виходу олігомерних смол від концентрації  $AlCl_3$  у каталітичному комплексі (у перерахунку на кількість ненасичених мономерів фракції  $C_5$ )*

Як свідчать результати досліджень, при кількості  $\leq 0,3$  % мас. каталітичного комплексу – вихід смол невисокий. Зростання кількості каталізатора до 5,0 % мас. та вище спричиняє одержання темнозабарвлених смол. Температура олігомеризації –  $25^\circ C$ , тривалість процесу – 0,75 год, характеристики НПС: вихід НПС перерахунку на сировину – 36 % мас. від сировини, густина олігомеризату –  $800 \text{ кг/м}^3$ , бромне число – 32 мг  $Br_2/100 \text{ г}$ .

Аліфатичні НПС, синтезовані катіонною олігомеризацією олефінвмісних фракцій, зважаючи на їх фізико-хімічні характеристики можуть застосовуватися: як плівкоутворювачі, (пом'якшувачі) гум, замінники каніфолі як компоненти композицій для розмітки доріг, які одержують сумісним плавленням усіх складових [8].

1. Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы. – М.: Химия, 1988. – 166 с. 2. Исмаилов Р.Г. Мамедалиев Г.М. Алиев С.М. Исследование состава и превращений продуктов

