

УДК 678. 747

## ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ СИНТЕЗУ СПІВОЛІГОМЕРНИХ НАФТОПОЛІМЕРНИХ СМОЛ

© Дзіняк Б.О., 2000

Державний університет "Львівська політехніка",  
кафедра технології органічних продуктів

Досліджено закономірності одержання нафтополімерної смоли (НПС) співолігомеризацією олефінвмісних фракцій  $C_5$  і  $C_9$  рідких продуктів піролізу дизельного палива в присутності пероксидних ініціаторів. Показано, що використання термостабільних алкілпероксидів дає змогу одержати НПС з високим виходом. На підставі математичної моделі реакції вибрано оптимальні умови процесу.

The features of process the aromatic petroleum resins (APR) production by the co-oligomerization of fractions  $C_5$  and  $C_9$  fluid pyrolysis products of Diesel fuel in the presence of Peroxide initiators have been investigated. As was shown, application of thermal stable alkylperoxide gives the possibility to obtain APR with high yields. The process optimum parameters were determined on the base mathematical model reaction.

Різноманітні галузі промисловості споживають великі обсяги дорогих та дефіцитних продуктів природного походження. Їх заміна на дешеві та доступні синтетичні продукти має важливе народногосподарське значення. Особливо актуальним є зменшення витрат харчової сировини у виробництві лакофарбових матеріалів, де сьогодні використовують сотні тисяч тонн олії. Так, за даними Державного комітету статистики, потреба внутрішнього ринку України оцінюється в 450 тис. тонн олії щороку, з яких близько 100 тис. тонн використовується промисловістю.

Посеред синтетичних замінників продуктів природного походження особливе місце займають низькомолекулярні нафтополімерні смоли (НПС), які отримують з дешевої нафтохімічної сировини. Завдяки збільшенню потужностей піролізних установок одержують велику кількість рідких продуктів піролізу (РПП), кваліфіковане використання яких є необхідною умовою для забезпечення рентабельності та безвідходності етиленових виробництв. У зв'язку з тим, що склад РПП суттєво залежить від сировини, яка піддається піролізу, виникає потреба в кожному випадку вивчати можливість одержання НПС з конкретної нафтової сировини.

Як об'єкт досліджень використовували вуглеводневі фракції  $C_5$  і  $C_9$ , що є побічними продуктами виробництва етилену піролізом дизельного палива на ВАТ «Оріана» (м. Калуш) та мають такі характеристики:

фракція  $C_5$ : густина –  $755 \text{ кг/м}^3$ , молекулярна маса – 70, бромне число – 262 г  $\text{Br}_2/100\text{г}$ , вміст ненасичених сполук – до 65 % мас, зокрема ізопрену – 37,8 %, циклопентадієну (ЦПД) – 18,4%, пентадієну – 1,3-8,5%;

фракція  $C_2$ : густина – 921 кг/м<sup>3</sup>, молекулярна маса – 125, бромне число – 132 г Br<sub>2</sub>/100г, вміст ненасичених сполук – до 55 % мас, зокрема стиролу – 17,9 %, вінілтолуолів – 7,0 %, дициклопентадієну (ДЦПД) – 18,0 %, індену – 1,3 %.

З метою пошуку промислових високоефективних ініціаторів для співолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракцій  $C_5$  і  $C_9$  рідких продуктів піролізу, було проведено серію досліджень із використанням пероксидних ініціаторів фірми “Akzo” (Нідерланди): *трет*-бутилпероксибензоату (ТБПБ), гідропероксиду кумілу (ГПК), гідропероксиду *трет*-бутилу (ГПТБ), пероксиду дикумілу (ПДК), пероксиду *трет*-бутилкумілу (ПТБК), пероксиду ди-*трет*-бутилу (ПДТБ), *біс*-(*трет*-бутилпероксиізопропіл)-бензолу (ТБПІ), а також “монопероксину” (МНП) – суміші 1-(1-метил-1-*трет*-бутилпероксиетил)-3-ізопропілбензолу і 1-(1-метил-1-*трет*-бутилпероксиетил)-4-ізопропілбензолу.

Оскільки закономірності олігомеризації фракції  $C_9$  у присутності пероксидних ініціаторів вивчено досить ретельно [1, 2], детальніше вивчався процес одержання НПС олігомеризацією фракції  $C_5$ . У результаті досліджень встановлено, що зі зростанням температури та тривалості олігомеризації збільшується густина олігомеризату та вихід НПС (табл. 1). Одночасне зменшення бромного числа олігомеризату та підвищення конверсії основних смолоутворювальних компонентів фракції  $C_5$  (табл. 2) – ЦПД, ізопрену і пентадієну-1,3 вказують на позитивний вплив вищезазначених чинників на перебіг олігомеризації. Проте температура та тривалість реакції негативно впливають на якість синтезованої НПС. Так, з підвищенням температури суттєво погіршується колір, зменшується молекулярна маса та бромне число НПС.

Як показали дослідження, за конверсією мономери фракції  $C_5$  можна розмістити в ряд: ЦПД > ізопрен > пентадієн-1,3. При цьому, якщо ЦПД активний вже при температурі 373К (конверсія 89,2 % при  $\tau=7$  год.), то конверсія ізопрену і пентадієну-1,3 при цій температурі не перевищує 22,0 та 20,0 %, відповідно. Тому підвищені температури сприяють приросту конверсії, переважно, цих двох мономерів. Враховуючи високий вміст ізопрену у сировині (37,8 % мас.), приріст його конверсії суттєво впливає і на зростання виходу НПС.

Позитивний вплив ініціатора на перебіг олігомеризації підтверджують дані, наведені в табл. 3. Водночас, із підвищенням концентрації ініціатора зменшується молекулярна маса та бромне число НПС.

За результатами проведених досліджень вибрано ефективний ініціатор олігомеризації фракції  $C_5$  – пероксид ди-*трет*-бутилу та визначено оптимальні умови реакції: температура – 423К; тривалість – 7 год.; концентрація ініціатора – 0,07 моль/л. В оптимальних умовах синтезована НПС з такими фізико-хімічними показниками: бромне число 112...115 г Br<sub>2</sub>/100 г; колір 15...20 мг I<sub>2</sub>/100 см<sup>3</sup>; молекулярна маса 175...178; температура розм'якшення 358...361 К.

Таблиця 1

Залежність виходу і показників НПС від умов олігомеризації фракції С<sub>5</sub>  
(концентрація НДТБ – 0,05 моль/л)

Умови олігомеризації			ρ олігомер., кг/м <sup>3</sup>	БЧ олігомер., г Br <sub>2</sub> / 100г	Вихід НПС, % мас.	T <sub>розм.</sub> НПС, К	БЧ НПС, г Br <sub>2</sub> / 100 г	Мол. маса НПС	Колір НПС, мг I <sub>2</sub> / 100см <sup>3</sup>
T, К	τ, год	P, МПа							
373	1	0,6	759	198	2,1	-	147	130	3
	3		765	186	4,9	-	145	150	4
	5		772	173	8,8	-	142	165	5
	7		783	143	13,8	343	141	185	7
	9		786	140	14,5	345	140	190	7
398	1	0,8	774	177	9,5	-	136	135	5
	3		798	140	13,8	-	131	160	7
	5		809	114	17,6	344	128	170	10
	7		814	99	20,2	353	126	195	15
	9		817	94	21,8	355	125	200	20
423	1	1,2	791	144	14,3	354	122	150	7
	3		812	100	19,5	357	118	165	10
	5		829	93	23,7	358	115	175	15
	7		839	87	25,1	361	112	190	20
	9		840	84	25,3	359	110	205	20...30
458	1	1,6	807	121	17,1	356	109	160	10
	3		826	96	22,6	358	106	180	15
	5		835	89	24,5	358	105	190	20
	7		844	83	26,0	363	104	220	20...30
	9		845	81	26,3	365	102	230	30
473	1	2,0	816	99	20,5	357	100	170	15
	3		831	90	24,2	361	96	195	20
	5		840	85	25,4	364	93	220	20...30
	7		848	81	26,3	360	91	250	30
	9		849	80	26,5	358	90	270	40
498	1	2,4	824	96	21,8	358	92	180	20...30
	3		839	86	25,2	366	90	210	30
	5		846	82	26,0	363	89	260	30
	7		851	80	26,7	359	85	310	40
	9		852	79	26,9	358	83	330	50...60

Проте, зважаючи на невисокий вихід одержаних НПС (~25...27% мас.), подальший синтез нафтополімерної смоли проводили співолігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракцій С<sub>5</sub> і С<sub>9</sub>. Як видно з одержаних результатів (табл. 4-5), вплив температури, тривалості реакції та концентрації ініціатора на вихід і характеристики співолігомерної НПС аналогічний олігомеризації фракції С<sub>5</sub>; зі зростанням температури та тривалості реакції зростає густина олігомеризату та вихід НПС, але зменшується бромне число та погіршується колір смоли; зі зростанням концентрації ініціатора підвищується вихід НПС, але зменшується ненасиченість та погіршується колір нафтополімерної смоли.

Таблиця 2

Залежність конверсії вуглеводнів фракції  $C_2$  від температури  
(концентрація ПДТБ - 0,05 моль/л)

$T, K$	$\tau$ , год	ШПД	Ізопрен	Пентадієн-1,3	Вихід НПС, % мас.
373	1	45,0	8,2	8,0	2,1
	3	57,0	12,5	12,0	4,9
	5	87,5	19,7	18,2	8,8
	7	89,2	21,2	19,1	13,8
423	1	56,5	19,0	18,1	14,3
	3	80,2	22,4	21,5	19,5
	5	89,5	29,5	24,4	23,7
	7	95,5	35,7	25,9	25,1
473	1	71,5	31,4	20,4	20,5
	3	88,7	56,5	35,5	24,2
	5	97,8	67,8	45,0	25,4
	7	98,9	77,6	52,3	26,3

Таблиця 3

Залежність виходу НПС від концентрації ініціатора  
( $T=423 K$ ;  $P=1,2 MPa$ ;  $\tau=7$  год.; сировина - фракція  $C_2$ )

$C_{ин}$ , моль/л	МНП	ПДТБ	ГПТБ	ГПК	ПТБК	ПДК	ТБПІ
0,01	19,1	20,2	19,9	19,6	19,0	18,7	22,1
0,03	19,9	23,6	22,1	21,8	20,1	19,8	25,2
0,05	22,4	25,1	24,2	23,4	23,2	20,6	26,8
0,07	25,0	26,3	26,5	25,4	25,1	23,3	27,7
0,09	26,4	27,0	26,8	26,4	26,1	26,2	28,4
0,11	27,3	27,7	27,1	27,0	27,0	27,7	28,9
0,13	27,5	28,5	27,2	27,1	27,5	27,9	28,2
0,15	26,7	28,3	26,5	26,6	26,7	26,4	27,5

Таблиця 4

Залежність виходу та показників НПС від умов співолігомеризації  
(концентрація ПДТБ - 0,05 моль/л, масове співвідношення фр.  $C_2$ : фр.  $C_0 = 1:1$ )

Умови олігомеризації			$\rho$ олігомер., кг/м <sup>3</sup>	Вихід НПС, % мас.	$T_{розм.}$ НПС, К	БЧ НПС, г $Br_2/100$ г	Колір НПС, мг $I_2/100$ см <sup>3</sup>	Мол. маса НПС
$T$ , К	$\tau$ , год	$P$ , МПа						
423	0,6	1	875	16,2	80	112	20	590
		3	898	23,4	82	101	20...30	610
		5	910	28,5	83	95	30	620
		7	918	31,0	84	92	30...40	630
448	0,9	1	891	21,0	81	110	20...30	520
		3	913	29,7	85	97	30	550
		5	921	31,8	87	91	40	580
		7	925	33,2	86	87	40	590
473	1,3	1	905	25,1	80	102	30	500
		3	919	30,2	82	93	30...40	530
		5	925	33,8	84	87	40	550
		7	928	36,0	85	84	50	570
498	1,7	1	919	29,5	82	97	30...40	470
		3	925	33,1	86	86	40	500
		5	928	36,2	85	80	50	520
		7	930	37,4	87	77	60	540

Таблиця 5

Залежність виходу і показників НПС від концентрації ПДТБ  
( $T=473\text{ K}$ ;  $\tau=7\text{ год.}$ ; масове співвідношення фр.  $C_5$  : фр.  $C_9 = 1:1$ )

$C_{in}$ , моль/л	Вихід НПС, % мас.	$T_{розм.}$ НПС, К	БЧ НПС, г $I_2/100$	Колір НПС, мг $I_2/100\text{ см}^3$	Мол. маса НПС
0,01	30,2	354	89	50...60	670
0,03	33,7	356	86	50	590
0,05	36,0	358	84	50	550
0,07	36,5	358	80	50...60	510
0,09	36,7	357	75	50	490

Аналізуючи результати впливу масового співвідношення фракції  $C_5$ : фракція  $C_9$  на вихід і показники НПС (табл. 6) можна констатувати, що із збільшенням кількості вуглеводнів  $C_5$ , які взято для співолігомеризації, зменшується вихід НПС, але, водночас, покращується її якість (зокрема бромне число та колір). Підвищений вміст вуглеводнів  $C_9$  забезпечує вищі виходи НПС, але її якість при цьому дещо погіршується.

Таблиця 6

Залежність виходу і показників НПС від співвідношення фр.  $C_5$  : фр.  $C_9$   
(ініціатор – ПДТБ;  $C_{in}=0,05$  моль/л;  $T=473\text{ K}$ ;  $\tau=7\text{ год.}$ )

Мас. співвідн. фр. $C_5$ :фр. $C_9$	Вихід НПС, % мас.	$T_{розм.}$ НПС, К	БЧ НПС, г $Br_2/100\text{ г}$	Колір НПС, г $I_2/100\text{ см}^3$	Мол. маса НПС
5:1	29,8	355	98	30	440
2,5:1	33,4	357	89	40	510
1:1	36,0	358	84	50	550
1:2,5	37,1	359	76	50...60	590
1:5	37,8	358	70	60	650

Проте, практично в усіх випадках співолігомеризації суміші фракцій  $C_5$  і  $C_9$  спостерігається погіршення кольору синтезованої НПС порівняно з НПС, одержаними на основі фракції  $C_5$  або фракції  $C_9$ . Цей негативний факт суттєво обмежує подальше використання одержаної НПС.

Тому, відтак, синтез НПС проводили у дві стадії: спочатку на I стадії олігомеризацією фракції  $C_5$  одержували суміш димерів та низькомолекулярних олігомерів (фракція 393...473 К), яку після відділення вуглеводнів, що не прореагували, на II стадії співолігомеризували з фракцією  $C_9$ .

Результати досліджень свідчать (табл. 7), що в умовах досліджень використання ініціатора (ПДТБ) забезпечує, як правило, на 10...12 % мас. вищі виходи суміші димерів та олігомерів фракції  $C_5$  (фракція 393...473 К), ніж під час проведення процесу в аналогічних умовах, але без ініціатора.

Залежність виходу фракції 393...473 К від умов олігомеризації фракції  $C_5$  (ініціатор ПДТБ)

$\tau$ , год.	$C_{ин}$ , моль/л	Вихід фракції 393...473 К, % мас., при температурі		
		423 К	448 К	473 К
1	0	34,2	37,5	39,2
	0,025	42,7	45,4	47,0
	0,05	45,3	48,3	50,6
	0,075	46,5	49,8	52,1
3	0	37,1	39,8	41,0
	0,025	44,8	47,5	49,8
	0,05	48,4	50,5	52,9
	0,075	50,1	54,2	53,4
5	0	38,5	40,6	41,8
	0,025	48,0	50,8	51,9
	0,05	50,6	52,0	53,8
	0,075	50,9	53,6	54,3

На підставі експериментальних даних зроблено математичний опис стадії олігомеризації фракції  $C_5$  з одержанням суміші димерів та рідких олігомерів

$$B = 7,94 + 7,00C_{ин} + 0,08T + 1,15\tau - 7,50C_{ин}\tau, \quad (1)$$

$$BЧ = 393,80 - 500,00C_{ин} - 0,60T - 5,00\tau. \quad (2)$$

Визначено оптимальні умови стадії олігомеризації фракції  $C_5$ : концентрація ініціатора (ПДТБ) – 0,05 моль/л; температура – 423 К; тривалість – 3 год.

З метою покращання якості НПС (підвищення ненасиченості, зменшення показника кольору), одержаної на основі фракції  $C_9$ , подальший синтез НПС проводили співолігомеризацією суміші димерів і рідких олігомерів фракції  $C_5$  з фракцією  $C_9$ . Досліджено вплив різних чинників (температури у межах 448...498 К, тривалості реакції – 5...9 год., концентрації ПДТБ – 0,03...0,07 моль/л) на вихід і показники НПС. Деякі результати дослідження наведені в табл.8.

Як показують результати досліджень, при підвищенні кількості фракції  $C_9$  зростає густина олігомеризату і молекулярна маса співолігомерної НПС. Одночасно, зменшується бромне число НПС і погіршується її колір. Найвищий вихід співолігомерної НПС (43,2 %) досягається при масовому співвідношенні суміші димерів та рідких олігомерів фракції  $C_5$  : фракція  $C_9$  = 1:1. Це співвідношення є оптимальним для забезпечення хорошої якості НПС.

На підставі обробки експериментальних даних зроблено математичний опис стадії співолігомеризації суміші димерів та рідких олігомерів фракції  $C_5$  з ненасиченими вуглеводнями фракції  $C_9$

$$B = 178,48 + 146,25C_{ин} + 0,10T + 1,15\tau - 1,40C_{ин}T - 1,05C_{ин}T\tau, \quad (3)$$

$$BЧ = 108,39 - 250,00C_{ин} - 0,22T - 1,88\tau + 0,03T\tau, \quad (4)$$

$$K = -573,39 + 144,00C_{ин} + 0,35T + 2,69\tau + 4,26C_{ин}T + 0,09T\tau. \quad (5)$$

Таблиця 8

Вплив масового співвідношення сумішей димерів та олігомерів фракції  $C_5$  : фракція  $C_9$  на вихід і показники НПС ( $T=473$  К;  $\tau=7$  год.;  $C_{in}=0,05$  моль/л, ініціатор – ПДТБ)

Мас.співідн. олігомер. фр. $C_5$ : фр. $C_9$	$P$ , МПа	$P$ олігомер., кг/м <sup>3</sup>	Вихід НПС, % мас.	$T_{рази}$ НПС, К	БЧ НПС, г Вг <sub>2</sub> /100 г	Колір НПС, мг І <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup>	Мол. маса НПС
6:1	1,1	977	42,3	358	87	15	620
2,5:1	0,8	980	43,0	356	81	15	630
1:1	0,7	981	43,2	358	78	15...20	670
1:2,5	0,6	982	41,3	359	72	20	690
1:6	0,4	985	39,8	357	69	20...30	710

Визначено оптимальні умови синтезу співолігомерної НПС: концентрація ініціатора – 0,05 моль/л; температура реакції – 473 К; тривалість – 7 год. Одержана НПС відзначається хорошим кольором та підвищеною ненасиченістю і її можна використовувати для одержання високоякісних лакофарбових матеріалів.

1. Порівняльна оцінка одержання нафтополімерних смол ініційованою та термічною полімеризацією. Є.М. Мокрий, Б.О. Дзіняк, Б.І. Будзан // Доп. АН України. 1993. № 6. С. 124-126. 2. Полімеризація фракції  $C_9$  у присутності монопероксиду. Б.О. Дзіняк, Б.І. Будзан, Є.М. Мокрий // Доп. АН України. 1993. № 8. С. 131-133.

УДК 678.643

## МОДИФІКОВАНІ ГІДРОПЕРОКСИДАМИ ЕПОКСИДНІ СМОЛИ І КАУЧУКОВМІСНІ СУМІШІ НА ЇХ ОСНОВІ

© Лілія Базиляк, Михайло Братичак, Вратіслав Духачек\*, 2000  
Державний університет “Львівська політехніка”, кафедра технології переробки нафти та газу

\* Інститут хімії полімерів, м. Прага, Чехія

У роботі показана можливість одержання модифікованих гідропероксидами епоксидних смол на основі продукту ЕД-22, а також вивчено структурування ними рідкого каучуку “KRASOL-LB”. Встановлено, що модифіковану гідропероксидами епоксидну смолу ЕД-22, яка містить у своїй структурі вільні пероксидні групи, можна використовувати для формування полімерних сіток на основі епоксид-каучуковмісних сумішей.

The possibility of obtaining a modified with hydroperoxides epoxy resins based on product ED-22 has been shown. Crosslinking of liquid rubber named “KRASOL-LB” with modified resins was studied. It has been determined, that modified epoxy resins containing free peroxy groups in their structure can be used for networks formation on the basis of epoxy-rubber blends.

Раніше було показано, що під час хімічної модифікації епоксидних смол гідропероксидами в присутності гідроксиду калію [1] або трифтористого бору