

# ТЕХНОЛОГІЯ ПРОДУКТІВ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ

УДК 678.747

Ю.А. Курташ, Р.О. Субтельний, Ю.О. Проник, Б.О. Дзіняк  
Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра технології органічних продуктів

## КООЛІГОМЕРИЗАЦІЯ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ФРАКЦІЇ C<sub>9</sub> У ПРИСУТНОСТІ ОЛІГОПЕРОКСИДУ

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

Наведено результати досліджень синтезу нафтополімерних смол коолігомеризацією фракції C<sub>9</sub> піролізу дизельного палива C<sub>9</sub> у присутності олігопероксиду. Встановлено основні закономірності та вибрано оптимальні умови процесу коолігомеризації.

The synthesis of aromatic petroleum resins by fraction C<sub>9</sub> oligomerization in the presence of oligoperoxide initiators. 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.** Серед синтетичних замінників на теперішній час широке застосування отримали нафтополімерні смоли (НПС), які одержують з вуглеводневих фракцій рідких продуктів піролізу (РПП) або крекінгу нафти, продуктів її переробки чи газу [1, 2].

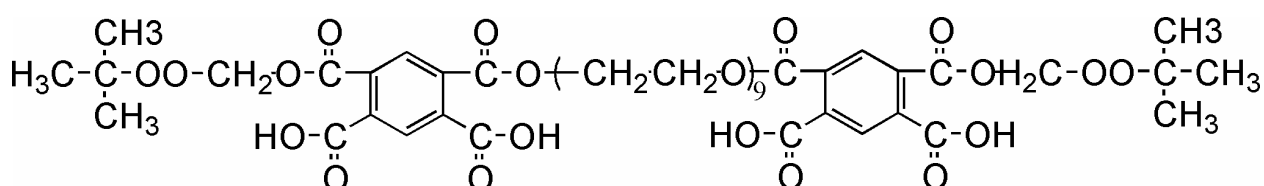
Введення реакційноздатних функціональних груп у структуру НПС зумовлює розширення можливості використання в різноманітних галузях промисловості: гумовотехнічній, лакофарбовій, целюлозо-паперовій тощо [1].

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** На сьогодні відомі НПС з гідроксильними, карбоксильними, пероксидними і епоксидними групами [3–5]. З них особливої уваги заслуговують смоли на основі фракції C<sub>9</sub>, що містять карбоксильні групи. Найпоширеніший спосіб їх отримання – хімічна модифікація. Але такий спосіб має деякі недоліки, основний з яких – необхідність додаткової стадії модифікації. Технологічнішим є введення функційних груп на стадії синтезу НПС [6].

**Мета роботи.** Мета роботи полягає у встановленні закономірностей коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C<sub>9</sub> РПП у присутності олігопероксиду.

**Об'єкт дослідження.** Як сировину для синтезу НПС використовували фракцію C<sub>9</sub> рідких продуктів піролізу дизельного палива з такими фізико-хімічними характеристиками: густина – 925 кг/м<sup>3</sup>, бромне число – 89,0 г Br<sub>2</sub>/100 г, вміст ненасичених сполук – 46 % мас, зокрема стиролу – 15,86 %, дициклопентадієну – 2,17 %, ідену та метилінденів – 25,27 %.

Як ініціатор використовували поліфункціональний пероксид (продукт конденсації поліетиленгліколю-9 (ПЕГ-9), піромілітового *ди*-ангідриду (ПМДА) та *трет*-бутил пероксиметанолу (ТБПМ)):



**Обговорення результатів дослідження.** Дослідження коолігомеризації проводили в інтервалі температур 433–473 К. Вибір температурного інтервалу зумовлений температурою розпаду ініціатора і аналізом результатів досліджень. Концентрація ініціатора 0,009 моль/л. Тривалість коолігомеризації в межах 4–8 год. Результати досліджень показані на рис. 1–2 та табл. 1.

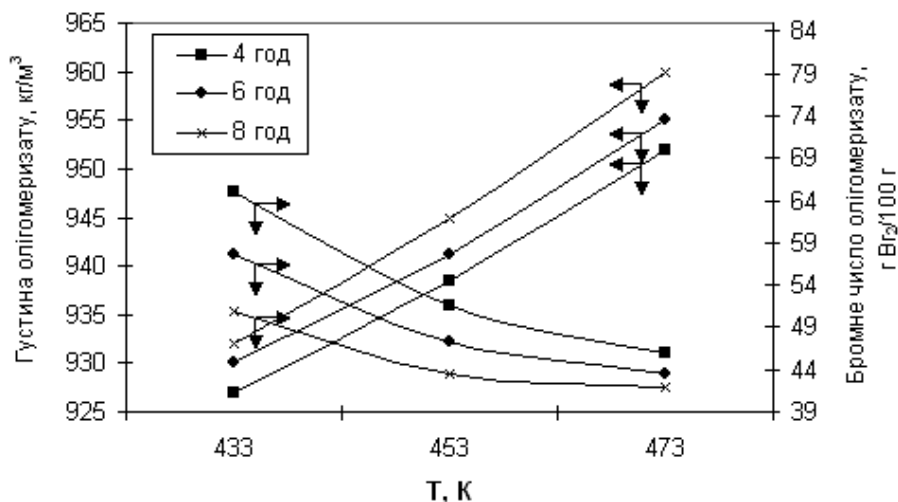


Рис. 1. Залежність густини і бромного числа олігомеризату від температури і тривалості олігомеризації ( $C_{\text{ініц.}}=0,009$  моль/л)

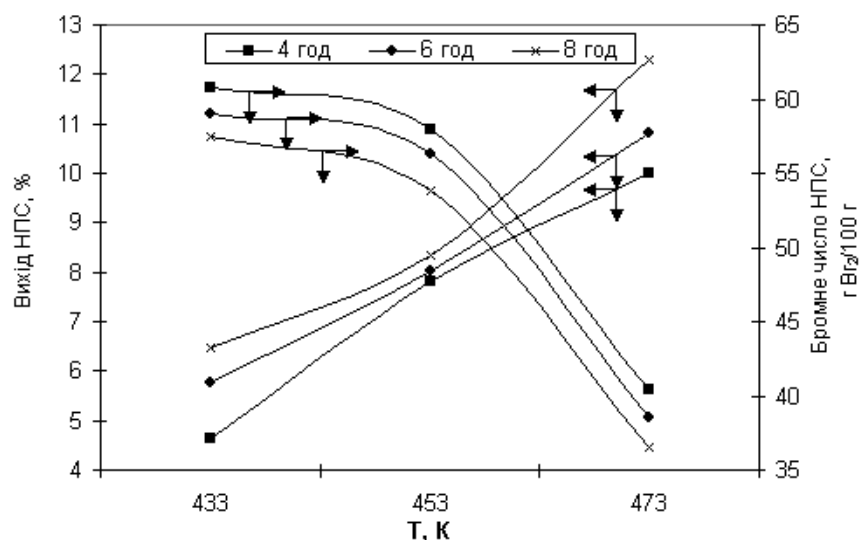


Рис. 2. Залежність виходу і бромного числа НПС від температури і тривалості олігомеризації ( $C_{\text{ініц.}}=0,009$  моль/л)

Як видно з наведених залежностей, підвищення температури процесу від 433 до 473 К сприяє глибшому проходженню коолігомеризації, про що свідчить зростання густини олігомеризату (рис. 1) з паралельним зменшенням бромного числа (рис. 1). Спостерігається закономірне зростання виходу НПС від температури і тривалості коолігомеризації в усьому досліджуваному інтервалі (рис. 2).

**Залежність фізико-хімічних властивостей НПС  
від температури та тривалості процесу ( $C = 0,009$  моль/л)**

Назва показника	Тривалість, год		
	4	6	8
	<b>433 К</b>		
Температура роз'якшення, К	358	362	343
Колір за йодометричною шкалою, г $Br_2/100$ мл	70	70	90
Молекулярна маса	650	610	590
	<b>453 К</b>		
Температура роз'якшення, К	350	348	355
Колір за йодометричною шкалою, г $Br_2/100$ мл	70	70	90
Молекулярна маса	580	540	520
	<b>473 К</b>		
Температура роз'якшення, К	345	346	350
Колір за йодометричною шкалою, г $Br_2/100$ мл	100	100	120
Молекулярна маса	730	520	450

Ненасиченість отриманого коолігомеру до температури 453 К змінюється незначно і різко зменшується при температурі 473 К. Оскільки ненасиченість є одним з факторів, які визначають можливість подальшого застосування смоли, то оптимальна температура і тривалість коолігомеризації становлять відповідно 453 К і 6 год.

Для визначення впливу концентрації ініціатора на перебіг процесу коолігомеризації реакцію проводили при температурі 453 К, тривалості 6 год і концентраціях ініціатора у розрахунку на фракцію  $C_9$ : 1,0 % мас. (0,009 моль/л) — концентрація ди-*трет*-бутилпероксиду (ДТБП), що використовується в промисловості, 3,03% мас. (0,026 моль/л) — при аналогічній мольній концентрації і 4,66 % мас. (0,042 моль/л) — за аналогічним вмістом активного кисню.

Також для порівняння було проведено термічну олігомеризацію (без використання ініціатора) та з використанням як ініціатора 1 % мас. ДТБП. Результати зображені на рис. 3 та табл. 2.

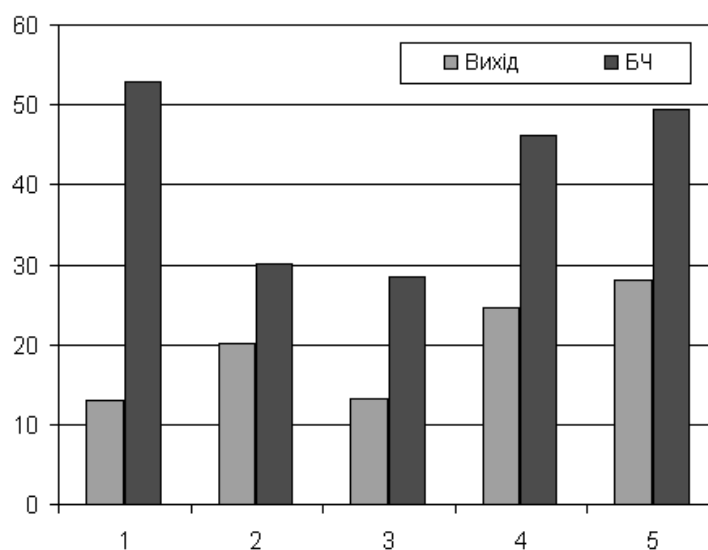


Рис. 3. Гістограма порівняння виходу НПС і БЧ НПС від природи і концентрації ініціатора при  $T=453$  К і  $\tau=6$  год  
(де 1 – термічна; 2 – ініц. ДТБП (1% мас.); 3 – ін. олігопероксид (1,0 % мас.); 4 – ін. олігопероксид (3,03 % мас.); 5 – ін. олігопероксид (4,66 % мас.))

**Залежність фізико-хімічних показників НПС  
від природи та концентрації ініціатора (T=453 К, τ=6 год)**

Назва показника	Термічна	Ініціатор			
		ДТБП	Олігопероксид		
Концентрація ініціатора, моль/л	–	0,064	0,026	0,009	0,042
Температура розм'якшення, К	348	363	358	346	359
Колір за йодометричною шкалою, г Br <sub>2</sub> /100 мл	120	70	80	70	100

Як видно з наведеної гістограми (рис. 3) вихід коолігомеру при використанні 1 % мас. олігопероксиду є нижчим, аніж при використанні аналогічної кількості ДТБП і одержана НПС характеризується вищим показником кольору. Однак у разі збільшення концентрації олігопероксиду вихід НПС зростає. І при однаковій мольній концентрації ДТБП і олігопероксиду (0,026 моль/л) останній забезпечує одержання НПС з вищим виходом.

В оптимальних умовах коолігомер має такі характеристики: бромний вихід – 24,71 % в перерахунку на фракцію пролізу С<sub>9</sub>, колір – 80 г Br<sub>2</sub>/100 мл за йодометричною шкалою, температура розм'якшення – 358 К.

**Висновки.** На основі проведених досліджень встановлено оптимальні умови коолігомеризації фракції піролізу дизельного палива С<sub>9</sub>. Встановлено перспективність використання олігопероксиду як ініціатора олігомеризації для отримання коолігомерів з функціональними групами.

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 302 с. 2. Мужина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаи С.С. и др. Пиролиз углеводородного сырья. – М.: Химия, 1987. – 174 с. 3. Альмаурі Самір Абдурахман Салех. Розробка технології одержання нафтополімерних смол з гідроксильними групами: Автореф. дис... канд. техн. наук: 05.17.04. – Львів, 1999. – 18 с. 4. Кічура Д.Б. Одержання карбоксильмісних нафтополімерних смол. : Автореф. дис... канд. техн. наук: 05.17.04. – Львів, 2002. – 21 с. 5. Гринишин О.Б. Одержання нафтополімерних смол з епоксидними групами.: Автореф. дис... канд. техн. наук: 05.17.04. – Львів, 1997. – 16 с. 6. Мокрий Є.М., Дзіняк Б.І., Никулишин І.Є., Будзан Б.І., Самір Хайр Салем. Порівняльна оцінка методів одержання нафтополімерних смол // Доп. НАН України. – К., 1997. - № 5. - С. 153–156.