

Г.Я. Магорівська, Б.О. Дзіняк  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра технології органічних продуктів

## ОДЕРЖАННЯ НАФТОПОЛІМЕРНИХ СМОЛ НА ОСНОВІ ФРАКЦІЙ C<sub>5</sub> І C<sub>9</sub> РІДКИХ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА

© Магорівська Г.Я., Дзіняк Б.О., 2004

Вивчено основні закономірності коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C<sub>5</sub> та коолігомеризацію олігомерів фракції C<sub>5</sub> і фракції C<sub>9</sub> рідких продуктів піролізу у присутності кремнієорганічних пероксидів. Встановлено оптимальне співвідношення олігомерів фракції C<sub>5</sub> і фракції C<sub>9</sub>. Вибрано ефективний ініціатор коолігомеризації – три-трет-бутилпероксивінілсилан.

The major conformities with a law of the process of coolygomerization of the unsaturated hydrocarbons are contained in C<sub>5</sub> fraction and coolygomerization oligomers are contained in C<sub>5</sub> and C<sub>9</sub> fractions in presence of the siliceous peroxides have been investigated. The optimum correlation of oligomers C<sub>5</sub> and C<sub>9</sub> fractions has been established. The efficient initiator of the coolygomerization *try-tret-butylperoxyvinilsilane* has been selected.

**Постановка проблеми.** Раціональна переробка побічних продуктів нафтохімічних виробництв з метою одержання нафтополімерних смол (НПС) є актуальною проблемою сьогодні. Згідно із прогнозом розвитку світової нафтохімічної промисловості до 2010 р. [1] ринок етилену збільшиться до 140 млн. т/рік і буде мати середньорічну швидкість приросту 4,7 %, попит на пропілен збільшиться до 86 млн. т/рік, тобто на 6,0 % за рік, що, в свою чергу, призведе до збільшення кількості побічних продуктів, зокрема рідких продуктів піролізу (РПП). Комплексна переробка РПП дасть змогу забезпечити рентабельність та безвідходність виробництва і одержати продукти, необхідні для народного господарства, оскільки НПС успішно використовуються як синтетичні замітники продуктів природного походження (олій, каніфолі, альбуміну).

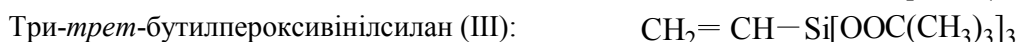
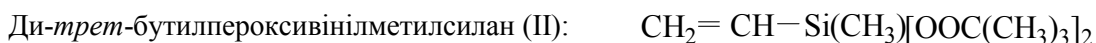
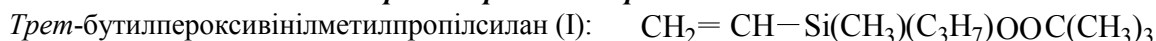
**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Виробництво НПС у промисловості здійснюють радикальною [2, 3] або катіонною [4, 5] коолігомеризаціями ненасичених вуглеводнів, що містяться у фракціях РПП. Значну увагу дослідники приділяють одержанню НПС радикальною коолігомеризацією у присутності ініціаторів, що дає можливість одержувати світлі смоли з високим виходом [6], а також смоли з функціональними групами [7, 8], що значно розширює сфери їх використання. В цих роботах досліджується виробництво НПС на основі фракції C<sub>9</sub> РПП дизельного палива чи бензину. Проте під час піролізу вуглеводневої сировини, крім фракції C<sub>9</sub>, одержують і фракцію C<sub>5</sub>, яка містить у своєму складі дієнові вуглеводні (ізопрен, піперилен, циклопентадієн) і є потенційною сировиною для виробництва НПС. Незважаючи на ряд робіт [9, 10], радикальна коолігомеризація ненасичених вуглеводнів фракції C<sub>5</sub> ще недостатньо вивчена. Зважаючи на те, що нами детально досліджено одержання НПС на основі фракції C<sub>9</sub> у присутності кремнієорганічних пероксидів (КОП) [11], доцільно було випробувати ці пероксиди під час коолігомеризації ненасичених сполук фракції C<sub>5</sub>.

**Мета роботи.** Вивчення основних закономірностей процесу одержання НПС на основі вуглеводневої фракції C<sub>5</sub> РПП дизельного палива у присутності КОП та встановлення можливостей одержання смол на основі фракцій C<sub>5</sub> і C<sub>9</sub>.

**Експериментальна частина.** Сировиною для одержання НПС вибрано: фракцію C<sub>5</sub> і фракцію C<sub>9</sub> РПП дизельного палива (ЗАТ “Лукоор”, м. Калуш Івано-Франківської обл.).

Як ініціатори коолігомеризації вибрано:

**Кремнієорганічні пероксиди:**



**Кремнієвмісні пероксиди (КВП):**

Ди-*трет*-бутилпероксиметиленоксивінілметилсилан (IV):

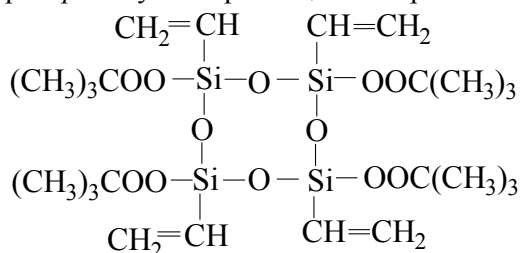


Три-*трет*-бутилпероксиметиленоксивінілсилан (V):

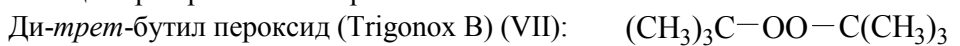


**Циклічний кремнієорганічний пероксид:**

Тетравінілтетра-*трет*-бутилпероксициклотетрасилоксан (VI):



Як ініціатор порівняння вибрано:



який використовується у промисловості для виробництва НПС.

НПС одержували коолігомеризацією ненасичених вуглеводнів сировини у присутності ініціатора з подальшою дистиляцією непрореагованих сполук.

Методи аналізу фізико-хімічних характеристик одержаних смол: метод кільця і кульки (визначення температури розм'якшення), титриметричний (визначення показника ненасиченості), криоскопічний (визначення молекулярної маси), йодометричний (визначення показника кольору).

**Обговорення результатів.** Коолігомеризацію ненасичених вуглеводнів фракції  $\text{C}_5$  у присутності КОП (I, II, III), промислового пероксиду (VII) та без ініціатора здійснювали в умовах, оптимальних для одержання НПС на основі фракції  $\text{C}_9$  [11]: температура коолігомеризації – 473 К, тривалість реакції – 6 год, концентрація ініціатора – 0,074 моль/л. Вуглеводні фракції  $\text{C}_5$  попередньо коолігомеризували при температурі 433 К і тривалості 5 год. Як свідчать результати (табл. 1), вихід смол, одержаних в однакових умовах у присутності високотемпературних КОП (II) та (III), значно (на 7,9 та 12,3 мас. %, відповідно) перевищує вихід смол, одержаних без ініціатора та на 1,6 і 6,0 мас. % вихід НПС, одержаної при використанні пероксиду (VII).

Таблиця 1

**Вплив природи ініціатора на вихід та фізико-хімічні характеристики НПС ( $\text{C}_{\text{ин.}} = 0,074$  моль/л,  $T = 473$  К,  $\tau = 6$  год)**

Найменування показника	Без ініціатора	Ініціатор			
		I	II	III	VII
Густина оліг., кг/м <sup>3</sup>	826	828	834	840	832
Бромне число оліг., г Br <sub>2</sub> /100 г	88,2	75,0	70,0	67,4	77,6
Вихід НПС, % мас.	15,3	18,5	23,2	27,8	21,6
Бромне число НПС, г Br <sub>2</sub> /100 г	66,5	59,0	60,0	62,1	60,4
Молекулярна маса НПС	550	350	380	580	370
Колір НПС, мг J <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup>	0,5	1,0	2,0	2,0-5,0	2,0

За якістю НПС, отримані в присутності пероксидів (II) та (III), не поступаються смолі, одержаній при використанні ініціатора (VII). Одержані смоли характеризуються малоінтенсивним світлим забарвленням, високою ненасиченістю та низькою молекулярною масою, проте вихід їх є порівняно невисоким, а температура розм'якшення не перевищує 333 К. Тому подальші дослідження пов'язані з вивченням можливості залучення фракції C<sub>5</sub> до коолігомеризації з фракцією C<sub>9</sub>.

Одержання НПС на основі фракцій C<sub>5</sub> і C<sub>9</sub> РПП дизельного палива здійснювали двостадійним методом. На першій стадії при 433 К протягом 5 год термічною коолігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракції C<sub>5</sub> та відділенням вуглеводнів, що непрореагували, одержували фракцію з межами кипіння 393...473 К та виходом 35,0 мас. %. На другій стадії одержану фракцію коолігомеризували з ненасиченими вуглеводнями фракції C<sub>9</sub> у присутності КОП.

В табл. 2 та 3 подано результати одержання НПС з різним масовим співвідношенням олігомерів фракції C<sub>5</sub> і фракції C<sub>9</sub> у присутності досліджуваних ініціаторів.

Таблиця 2

**Залежність виходу  
та основних фізико-хімічних характеристик НПС від природи ініціатора (масове  
співвідношення олігомери фр. C<sub>5</sub>:фр. C<sub>9</sub> = 1:1, C<sub>ин.</sub> = 0,074 моль/л, T = 473 К, τ = 6 год)**

Найменування показника	Без ініціатора	Ініціатор			
		I	II	III	VII
Густина оліг., кг/м <sup>3</sup>	900	901	908	915	906
Бромне число оліг., г Br <sub>2</sub> /100 г	80,4	70,0	65,2	62,0	72,0
Вихід НПС, % мас.	19,4	22,5	28,3	32,7	26,8
Бромне число НПС, г Br <sub>2</sub> /100 г	60,0	56,3	58,0	58,6	56,4
Молекулярна маса НПС	700	550	600	820	600
Колір НПС, мг I <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup>	7	10	15	20	15

Температура розм'якшення одержаних смол є в межах 343...348 К, що приблизно на 15 К нижча, ніж для НПС, одержаних на основі фракції C<sub>9</sub>.

Таблиця 3

**Залежність виходу  
та основних фізико-хімічних характеристик НПС від природи ініціатора (масове  
співвідношення олігомери фр. C<sub>5</sub>:фр. C<sub>9</sub> = 1:2,5, C<sub>ин.</sub> = 0,074 моль/л, T = 473 К, τ = 6 год)**

Найменування показника	Без ініціатора	Ініціатор						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
Густина оліг., кг/м <sup>3</sup>	931	940	948	958	932	936	938	944
Бромне число оліг., г Br <sub>2</sub> /100 г	75,1	67,0	62,4	59,0	70,0	65,0	66,0	68,5
Вихід НПС, % мас.	21,0	26,1	32,1	37,2	25,0	27,0	27,3	31,0
Бромне число НПС, г Br <sub>2</sub> /100 г	56,0	50,0	52,0	54,6	64,0	58,3	59,0	52,4
Молекулярна маса	720	580	650	890	800	720	900	650
Колір НПС, мг I <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup>	10	15	20	20-30	20	30	20	15-20

Температура розм'якшення одержаних смол є в межах 353...358 К.

Аналіз впливу масового співвідношення олігомери фр. C<sub>5</sub> : фр. C<sub>9</sub> на вихід та показники НПС показав, що із збільшенням вмісту олігомерів фракції C<sub>5</sub> зменшується вихід НПС, зростає ненасиченість та покращується її колір. При підвищенні кількості фракції C<sub>9</sub> зростає густина олігомеризату, вихід і молекулярна маса НПС, але разом з тим погіршується їх колір та зменшується бромне число смол. Як бачимо з табл. 2 та 3, оптимальним є масове співвідношення олігомери фр. C<sub>5</sub> : фр. C<sub>9</sub> = 1 : 2,5. При такому співвідношенні одержують НПС з високими виходом і світліші, ніж смоли, одержані в цих умовах на основі фракції C<sub>9</sub>.

З поданих даних видно, що КОП забезпечують одержання НПС з вищим виходом, ніж КВП. Ефективним ініціатором коолігомеризації є КОП (Ш) – три-*трет*-бутилпероксивінілсилан, який дозволяє одержувати смолу з найвищим виходом – 37,2 %.

**Висновки.** 1. Коолігомеризація ненасичених вуглеводнів фракції  $C_5$  у присутності кремній-органічних пероксидів не дозволяє одержати продукт з високим виходом та температурою розм'яшення, задовільною для лакофарбової промисловості.

2. Оптимальне масове співвідношення олігомерів фракції  $C_5$  і фракції  $C_9$  становить 1:2,5.

3. Ефективним ініціатором коолігомеризації є три-*трет*-бутилпероксивінілсилан, який забезпечує високий вихід НПС з фізико-хімічними показниками, що відповідають вимогам лакофарбової промисловості.

1. Taffe Peter. Now is the time // Eur. Chem. news. – 2000. – Vol. 72, № 1902. – P. 29. 2. Думский Ю.В., Костин Н.И., Беляков М.Е. и др. Разработка и освоение безотходного процесса получения пиропласта-2 в Черкесском ХПО // Новые направления использования продуктов нефтепереработки и нефтехимии. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1989. – С. 57–62. 3. Думский Ю.В., Беляков М.Е. Тараканов Г.А. и др. Пуск установки по производству пиропласта-2У – заменителя растительных масел // Алкилфенольные и нефтеполимерные смолы. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990. – С. 14–19. 4. Никулишин И.С. Технологія одержання нафтополімерних смол каталітичною олігомеризацією фракції  $C_9$ : Автореф. дис. ...канд. техн. наук: 05.17.04 / Держ. ун-т “Львівська політехніка”. – Львів, 1995. – 17 с. 5. Способ получения нефтеполимерных смол: А. с. 2082569 РФ, МКИ С 08 F 240 / 00 / Бондалетов В.Г., Сухих Г.Л., Кузнецов М.В. – № 95105329/04; Заявл. 7. 04. 95; Опубл. 10. 08. 1997, Бюл. № 10. – 3 с. 6. 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. 7. Чайківський О.В. Технологія одержання нафтополімерних смол з кінцевими карбоксильними групами: Автореф. дис. ...канд. техн. наук: 05.17.04 / Держ. ун-т “Львівська політехніка”. – Львів, 1999. – 18 с. 8. Гринишин О.Б. Одержання нафтополімерних смол з епоксидними групами: Автореф. дис. ...канд. техн. наук: 05.17.07, 05.17.04 / Держ. ун-т “Львівська політехніка”. – Львів, 1997. – 17 с. 9. Хайр Самер Салім. Технологія одержання нафтополімерних смол співолігомеризацією олефінвмісних фракцій  $C_5$  і  $C_9$ : Автореф. дис. ...канд. техн. наук: 05.17.04 / Держ. ун-т “Львівська політехніка”. – Львів, 1999. – 17 с. 10. Но Б.И., Бутов Г.М., Думский Ю.В., Саад К.Р., Думский С.Ю. Получение светлых нефтеполимерных смол из фракций  $C_5$  и  $C_9$  иницированной олигомеризацией сырья // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов – Волгоград: ВолгГТУ, 1998. – С. 188–193. 11. Магорівська Г.Я., Дзіняк Б.О. Ініційована макропероксисиланами олігомеризація фракції  $C_9$  піролізу дизельного палива // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 1. – С. 76–80.