

З одержаних результатів випливає – доцільною є модифікація диалілфталатом коолігомеризату, одержаного на основі терпенових вуглеводнів та фракції C_5 (МНПС – II). При цьому синтезуються продукти з максимальною молекулярною масою (4275) та високим виходом (31,3 мас. %). На відміну від модифікації готових НПС (МНПС – III), таке ведення процесу, а також коолігомеризація ненасичених вуглеводнів сировини з модифікуючими додатками (МНПС – I) є простішим в технологічному плані методом. Для порівняння вказані характеристики смол, одержаних без використання диалілфталату (НПС – IV).

Ненасиченість (величина бромного числа) МНПС – II – найнижча (11,2 г Br_2 / 100 г). Це можна пояснити підвищенням ймовірності вступання в реакцію непрореагованих ненасичених сполук коолігомеризату, а також розкриттям подвійного зв'язку алільного фрагменту диалілфталату, про що свідчить велика молекулярна маса продукту МНПС – II при одночасній мінімальній його функційності (3,98 %).

Висновки. Зважаючи на вищезазначене, *оптимальними умовами модифікації є:* температура 433 К; тривалість – 6 годин; диалілфталатом обробляють коолігомеризат, одержаний на основі скипідару та фракції C_5 ; концентрація ДАФ – 20 мас. %. Отримані смоли – тверді продукти брунатного кольору з температурою розм'якшення 362 К, молекулярною масою 4275, частково розчинні в ацетоні, розчинні в хлороформі, чотирихлористому вуглецеві, бензолі, діоксані тощо.

1. Никулишин І.Є., Будзан Б.І., Рипка Г.М. Синтез нафтополімерних смол співполімеризацією мономерів фракції C_5 і C_9 // Вісн. Держ. ун-ту “Львівська політехніка”. – 1999. – № 374. – С. 109–111.
2. Рипка Г.М., Никулишин І.Є., Піх З.Г. Каталітична олігомеризація олефінвмісних фракцій // Вісн. Держ. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2002. – № 461. – С. 155–159. 3. Атаманчуков Г.Д., Головин А.И., Падерін В.Я. Производство продуктов из канифоли и скипидаров СРСР и за рубежом. Обор. – М., 1973. – 36 с. 4. Химическая переработка древесин: Меж вуз. сб. науч. тр. / ЛТА – Санкт-Петербург, 1991. – 92 с. 5. Киповский А.Я., Степанова Г.А., Выродов В.А. Полимеры терпенов на основе скипидара без пинена: Обз. Инф. / ВНИПИЭИлеспром. – М., 1989. – 50 с. 6. Дзіняк Б.О. Технологія одержання нафтополімерних смол олігомеризацією фракції C_9 : Дис. ...канд. тех. наук. – Львів, 1995. – 175 с. – Машинопис. 7. Кічура Д.Б. Одержання карбоксилвмісних нафтополімерних смол: Автореф. дис. ...канд. техн. наук. – Львів, 2002. – 20 с.

УДК 678.747

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

ОДЕРЖАННЯ КООЛІГОМЕРІВ НА ОСНОВІ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ ФРАКЦІЇ C_9

© Субтельний Р.О., Дзіняк Б.О., 2004

Описано одержання коолігомерів на основі ненасичених вуглеводнів фракції C_9 рідких продуктів піролізу з використанням суміші амінопероксидних ініціаторів. Вивчено основні закономірності та вибрано оптимальні умови процесу олігомеризації.

The synthesis of cooligomers on the base of unsaturated hydrocarbon monomers of fraction C_9 fluid pirolizis products in the presence of mixture of aminoperoxide initiators have been described. The major features of the process have been investigated and optimum conditions have been selected.

Постановка проблеми. Різноманітні галузі промисловості України споживають значні кількості дорогих та дефіцитних продуктів природного походження. Одним із синтетичних замін-

ників, що дедалі ширше використовується у промисловості, є коолігомери, які одержуються на основі побічних продуктів нафтохімічних виробництв, і відомі як нафтополімерні смоли (НПС).

В основному для одержання НПС використовують вуглеводневі фракції (C_5 , C_9) рідких продуктів піролізу (РПП) бензини та дизельного палива, а також їх суміші [1].

Серед існуючих методів одержання НПС, зважаючи на якість продукту та простоту технологічного оформлення, дедалі ширше використовують ініційовану коолігомеризацію. В процесах ініційованої коолігомеризації важливе місце займає пошук ефективного ініціатора та підбір оптимальних умов проведення синтезу.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Як ініціатори коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 застосовують високотермостабільні алкілпероксида та [2]. Однак до недоліків таких ініціаторів слід віднести необхідність високої температури проведення процесу. Введення до структури молекули пероксиду таких елементів, як Si, N та ін. дає змогу розширити температурний діапазон їх дії. Високотермостабільні кремнієорганічні пероксида застосовуються для одержання НПС [3], нітрогенвмісні пероксида, зокрема, знайшли застосування як низькотемпературні ініціатори полімеризації стиролу. Так, встановлено [4], що введення в молекулу алкілпероксиду аміногрупи (NH_2 -) сприяє зниженню термічної стійкості сполуки. Така закономірність пояснюється участю неподіленої електронної пари атома нітрогену у перерозподілі електронної густини на киснегах пероксидної групи, внаслідок чого зменшується стабільність зв'язку.

Використання для коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 N-заміщених амінопероксидних ініціаторів загальної формули $C(CH_3)_3-O-O-CH_2-N-R_1R_2$ дає змогу понизити температуру коолігомеризації на 40...50 К порівняно з промисловим методом, що ґрунтується на використанні ди-трет-бутил-пероксиду.

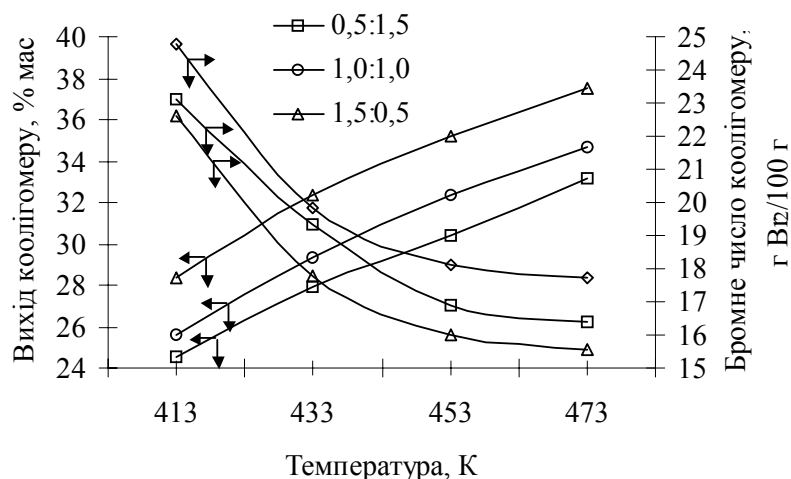
Нами було встановлено [5], що використання амінопероксиду – N-трет-бутилпероксиметил-ен-N,N-диметиламіну (I) забезпечує значний приріст виходу НПС на температурному інтервалі 393...433 К. Водночас, використання – трет-бутилпіперидинометилпероксиду (II) забезпечує суттєве підвищення виходу НПС в інтервалі температур 393...473 К. Ця закономірність пояснюється різною термічною стійкістю сполук. Так, на першій стадії розкладу АП (I) ефективна константа швидкості є вищою, ніж у сполуки (II) ($k_I = 1,6 \cdot 10^{-2}$; $k_{II} = 0,8 \cdot 10^{-2}$), на другій стадії розкладу АП (II) характеризується значно вищою ефективною константою швидкості ($k_{II} = 9,8 \cdot 10^{-2}$), ніж сполука (I) ($k_I = 2,2 \cdot 10^{-2}$).

Мета роботи полягала у дослідженні впливу співвідношення компонентів ініціюючої системи та умов проведення коолігомеризації на вихід та фізико-хімічні властивості НПС. Використання суміші амінопероксидів дозволяє за рахунок різної швидкості розкладу амінопероксидів забезпечувати ініціювання процесу протягом тривалого часу.

Як сировину для олігомеризації використовували фракцію C_9 РПП дизельного палива, яка має такі характеристики: густина – 915 кг/м³; бромне число –115 г Br₂/100 г; молекулярна маса – 102; вміст ненасичених сполук до 45 % у т. ч. стиролу 17,85 %, вінілтолуолів 6,99 %, дициклопентадієну 18,00, індену 1,25 %.

Вплив складу суміші ініціаторів на вихід та фізико-хімічні власивості одержаних коолігомерів досліджувався при температурах 413...473 К. Коолігомеризацію проводили в одну стадію (тривалістю 6 год), при співвідношенні амінопероксидів (I) : (II): 1,0 : 1,0; 1,5 : 0,5; 0,5 : 1,5, сумарної концентрації 0,064 моль/л. Для порівняння використано результати коолігомеризації у присутності індивідуальних амінопероксидів.

Процес проводили в ампулах з нержавіючої сталі у середовищі інертного газу (аргону). Вуглеводні, що не прореагували відділяли, здійснюючи атмосферну (тиск 0,11 МПа, температура куба 453 К) та вакуумну (залишковий тиск 3...4 гПа, температура куба 450 К) дистиляції олігомеризату. При цьому в кубі одержували коолігомер з температурою розм'якшення у межах 349...354 К.



Залежність виходу та бромного числа НПС від температури реакції

Суміш ініціаторів забезпечує одержання коолігомеру з вищим виходом при збільшенні частки АП (I), при цьому закономірно зменшується ненасиченість (бромне число) продукту.

При використанні суміші ініціаторів складу (I) – (II) у співвідношенні 1,5:0,5 вихід НПС є вищим (29 – 38 мас. %), ніж при використанні індивідуальних АП (20 – 33 мас. %).

Таблиця 1

Вплив складу ініціюючої системи на фізико-хімічних властивості НПС

Суміш ініціаторів (I) : (II), мас.ч.	Т, К	Мп коолігомеру, (кріоск.)	Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100мл
1,0 : 1,0	413	655	30
1,5 : 0,5		650	30
0,5 : 1,5		655	30
1,0 : 1,0	433	650	30
1,5 : 0,5		645	30
0,5 : 1,5		655	30...40
1,0 : 1,0	453	635	30
1,5 : 0,5		635	30
0,5 : 1,5		640	30...40
1,0 : 1,0	473	620	30...40
1,5 : 0,5		625	30...40
0,5 : 1,5		630	40

З підвищенням температури процесу з 413 до 473 К спостерігається закономірне погіршення кольору з 30 до 40 мг J₂/100мл та зменшення молекулярної маси коолігомеру з 660 до 630.

У табл. 2 для порівняння наведено результати коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції С₉ з використанням індивідуальних амінопероксидів, при концентрації 0,064 моль/л, протягом 6 год.

Як свідчать проведені дослідження, підвищення температури процесу позитивно впливає на перебіг коолігомеризації, зокрема зростає вихід НПС. При цьому погіршуються фізико-хімічні властивості продукту: зменшується бромне число, погіршується колір. Характерним для процесів радикальної коолігомеризації є зменшення молекулярної маси коолігомеру.

Залежність виходу та фізико-хімічних властивостей НПС від температури реакції

Ініціатор	T, K	Вихід коолігомеру, мас. %	Бромне число коолігомеру, гBr ₂ /100г	Mn НПС, (кріоск.)	Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100мл
(I)	413	24,0	25,5	660	30
	433	28,3	24,4	650	30
	453	29,5	22,9	635	30...40
	473	33,3	21,53	630	40
(II)	413	16,4	27,6	650	60
	433	18,1	26,6	645	60
	453	21,7	26,0	630	80
	473	22,6	24,5	630	80

Висновки. Зіставлення одержаних результатів коолігомеризації з використанням амінопероксидів та їх сумішей свідчить про ефективність використання суміші амінопероксидних ініціаторів різної термічної стійкості для коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉ РПП.

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 C₉: Автореф. дис. ...канд. техн. наук: 05.17.04. – Львів, 1995. – 19 с. 3. Магорівська Г.Я., Дзіняк Б.О. Ініційована макропероксисиланами олігомеризація фракції C₉ піролізу дизельного палива // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 1. – С. 76–80. 4. Дзюмедзей М.В., Кучер Р.В., Туровский А.А., Кошовський Б.І. Дослідження кінетики термічного розпаду азотумісних перекисних сполук з трет-алкільним радикалом // Украинский химический журн. – 1971. – № 39. – С. 1142–1145. 5. Субтельный Р.О., Дзіняк Б.О., Кочубей В.В. Олигомеризация фракции C₉ жидких продуктов пиролиза с использованием аминпероксидов // Материалы науч.-практ. конф. “Нефтепереработка и нефтехимия – 2003”. – Уфа, 2003. – С. 183–184.