

конференции молодых ученых с международным участием "Современные проблемы науки о полимерах". – СПб. (РФ). – 2007. – С. 142. 4. Кичура Д.Б., Дзіняк Б.О. Новое в технологии производства продуктов нефтепереработки и нефтехимии // Тезисы докладов международной научно-практической конференции "Нефтепереработка и нефтехимия-2007". – Уфа (РФ). – 2007. – С. 177 – 178. 5. Кичура Д.Б., Дзіняк Б.О. Використання побічних продуктів нафтопереробки для синтезу синтетичних смол // Тези четвертої науково-технічної конференції "Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості". – Львів. – 2007. – С. 108 – 109. 6. Кичура Д. Б., Мудра О. З. Дослідження синтезу олігомерів коолігомеризацією фракцій C_5 і C_9 // Матеріали за IV міжнародна научна практична конференція "Динамика изследвания-2008". – София (Болгария). – Т. 24. – 2008. – С. 3 – 6. 7. Курташ Ю. А., Кичура Д. Б., Субтельний Р. О., Дзіняк Б. О., Наюк Р. О. Сучасний стан нафтополімерних смол // *Materialy IV miedzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji "Aktualni problemi nowoczesnych nauk-2008"*. – Przemysl (Polska). – Т. 20. – 2008. – С. 8 – 10. 8. Бекирова Л. Нефтеполимерные смолы в СНГ // *Лакокрасочные материалы*. – 2008. – № 3. – С. 88– 95. 9. Кичура Д. Б., Дзіняк Б. О., Курташ Ю. А., Субтельний Р. О., Рыпка А. М. Комплексная переработка побочных продуктов нефтехимических производств // Тезисы докладов XII международной научно-технической конференции "Наукоёмкие химические технологии – 2008". – Волгоград (РФ). – 2008 – С. 82 – 83. 10. Думский Ю.В., Но Б. И., Бутов Г. М. Химия и технология нефтеполимерных смол. М.: Химия, 1999. – 302с. 11. Хайр Самер Салім. Технологія одержання нафтополімерних смол співолігомеризацією олефінівмісних фракцій C_5 і C_9 .: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Львів, 1999. – 17с. 12. Кичура Д.Б. Одержання карбоксилвмісних нафтополімерних смол.: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Львів, 2002. – 20с.

УДК 678.747

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

КООЛІГОМЕРИЗАЦІЯ ФРАКЦІЙ C_5 І C_9 РІДКИХ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛЬНОГО З ВИКОРИСТАННЯМ N1-(ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИМЕТИЛ)-4-ХЛОРАНІЛІНУ

© Субтельний Р.О., Дзіняк Б.О., 2009

Описано одержання коолігомерів на базі вуглеводневих фракцій C_5 і C_9 рідких продуктів піролізу використанням амінопероксидного ініціатора. Встановлено основні закономірності та вибрано оптимальні умови процесу коолігомеризації фракцій C_5 і C_9 .

The synthesis of cooligomers on the base of hydrocarbons fractions C_5 і C_9 fluid pirolizis products in the presence of aminoperoxide initiators have been described. The major features of the cooligomerization process of fractions C_9 and C_5 have been investigated and optimum conditions have been selected.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. На етиленових виробництвах як побічні продукти одержують значну кількість (25...35 %мас.) – рідких продуктів піролізу (РПП), що є складною сумішшю різноманітних вуглеводнів: олефінів, ароматичних, циклічних, вінілароматичних та інших. До складу РПП входять, зокрема, фракція C_9 (423...473 К), яка містить значну кількість (до 60 %мас.) алкенілароматичних та дієнових вуглеводнів, та фракція

C₅ (303...343 K), яка містить переважно аліфатичні дієнові вуглеводні і використовуються для одержання коолігомерів, відомих під назвою нафтополімерні смоли (НПС) [1]. Такі коолігомери використовуються як синтетичні замітники дорогих та дефіцитних продуктів природного походження (каніфоль, альбумін, рослинні олії), дорогих інден-кумаронових і феноло-формальдегідних смол, у лакофарбовій та целюлозно-паперовій промисловості.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Відомими ініціаторами таких процесів є: ацилперокси, гідроперокси, термостабільні алкілперокси та кремнійорганічні перокси [1, 2]. До недоліків відомих у таких процесах ініціаторів слід віднести необхідність застосування високих температур процесу.

В Україні існують установки одержання коолігомерів ініційованою коолігомеризацією вуглеводневих фракцій у присутності ініціаторів.

Для олігомеризації фракції C₅ найчастіше використовують іонну олігомеризацію, яка дає змогу проводити процес при невисоких температурах, але складнішою у технологічному плані. Одним з напрямків вдосконалення існуючих технологічних процесів виробництва НПС є пошук нових ефективних ініціюючих та каталітичних систем, зокрема таких, як елементвмісні пероксидні ініціатори та олігоперокси.

Запропоновані нами N-заміщені амінопероксидні ініціатори з *трет*-бутильним радикалом (АП) загальної формули C(CH₃)₃-O-O-CH₂-N-R₁R₂ дають змогу ініціювати коолігомеризацію при нижчих температурах порівняно із ініціаторами, що застосовуються у таких процесах. Цього досягають введенням до молекули алкілпероксиду атому нітрогену, а саме, аміногрупи, що сприяє зниженню термічної стійкості сполуки за рахунок пониженої енергії активації їх розкладу [3].

Мета роботи полягала в розробленні технології виробництва коолігомерів на основі ненасичених вуглеводнів фракції C₅ та фракції C₉ рідких продуктів піролізу дизельного пального у присутності N-заміщених амінопероксидних ініціаторів.

Обговорення результатів. Як ініціатор коолігомеризації фракції C₅ обрано N1-(*трет*-бутилпероксиметил)-4-хлоранілін C(CH₃)₃-O-O-CH₂-NH-C₆H₄-Cl. Синтез N1-(*трет*-бутилпероксиметил)-4-хлораніліну проводили за такою методикою [4]:

10 г (0,078 моль) п-хлораніліну розчиняли у 20 мл диетилового ефіру при нагріванні до 283 K. Відтак розчин охолоджували до 268...273 K і до нього протягом 30 хв додавали 11,30 г (0,094 моль) *трет*-бутилпероксиметанолу. Реакційну суміш перемішували протягом 5...5,5 год.

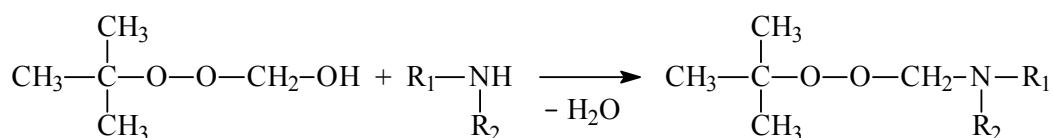


Схема 1

Непрореаговані вихідні сполуки відмивали 25 % водним розчином спирту, слабким розчином аміаку і дистильованою водою. Відмитий розчин висушували над прожареним сульфатом магнію. Одержаний продукт – масляниста рідина з жовто-червоним відтінком добре розчинна в органічних розчинниках. Структуру синтезованої сполуки підтверджено елементним аналізом та ІЧ-спектроскопією.

Таблиця 1

Характеристика синтезованого N1-(*трет*-бутилпероксиметил)-4-хлораніліну

Вихід, %мас.	Активний кисень (теоретичний/визначений), %	Елементний вміст, (теоретичний/визначений),			n _D ²⁰
		С	Н	Н	
86,0	6,97/6,83	57,52/57,23	7,02/6,88	6,10/6,07	1,5412

Кінетичні характеристики термічного розкладу (температури початку і кінця стадії, послідовність реакції – n, передекспоненційний множник – z, енергію активації – E_A, ефективну константу швидкості – k) визначали на основі термогравіметричних даних, параметри яких наведені

у табл. 2. Дослідження проводили на дериватографі „Derivatograph – 1500 D” системи Paulik-Paulik-Errday. Аналізи проводили у динамічному режимі: швидкість нагрівання – 0,6 град/хв, маса наважки 200 мг, еталон – прожарений оксид алюмінію, нагрівали до 523 К. Швидкість зростання температури обрана мінімальна. Кінетичні характеристики термолізу знаходили за даними кривої ТГ на основі методу найменших квадратів із застосуванням програми Mathcad 7.0.

Таблиця 2

Кінетичні параметри термолізу амінопероксиду

Стадія	Температурний інтервал, К	Втрата маси сполуки, % мас.	E_A , кДж/моль	z	n	k_{ef}
1	306 – 386	36,01	28	$1,6 \cdot 10^2$	0,45	$0,9 \cdot 10^{-2}$
2	387 – 417	17,40	75	$1,9 \cdot 10^8$	0,62	$3,6 \cdot 10^{-2}$

Як сировину для одержання коолігомерів використовували:

– фракцію C_5 – РПП дизельного пального. Густина фракції C_5 – 682 кг/м³, показник бромного числа – 70 г Br₂/100 г.

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

Олігомеризацію проводили в ампулах з нержавіючої сталі, у середовищі інертного газу (аргону). Вуглеводні, що не прореагували (з олігомеризату), 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 (НПС), для якого визначали: вихід ступінь ненасиченості (бромне число), температуру розм'якшення та показник кольору за йодометричною шкалою (ЙМШ). Результати досліджень наведено у табл. 3.

Процес проводили при температурі 413 К (що відповідає температурному інтервалу термічного розкладу амінопероксиду) при концентраціях ініціатора 0,032; 0,064; 0,096 моль/л (у перерахунку на фракцію) протягом 6 год. Для порівняння проводили олігомеризацію без ініціатора.

Таблиця 3

Вплив концентрації N1-(трет-бутилпероксиметил)-4-хлораніліну на вихід та фізико-хімічні характеристики олігомеризату та коолігомеру (фракція C_5 , $T = 413$ К, $\tau = 6$ год)

Назва показника	Концентрація ініціатора, моль/л			
	–	0,032	0,064	0,096
Густина олігомеризату, кг/м ³	705	726	734	748
Бромне число олігомеризату, г Br ₂ /100 г	30,8	29,5	24,6	22,3
Вихід НПС, %мас.	6,8	12,6	24,5	26,9
Бромне число НПС, г Br ₂ /100 г	20,9	19,2	12,8	12,0
Температура розм'якшення, К	338	342	346	347
Колір за ЙМШ, г I ₂ /100 мл	60	60	60...80	100

Як видно з даних експериментальних досліджень, що наведені у табл. 2, термічна коолігомеризація фракції C_5 не дає змоги одержувати коолігомери з достатньо високим виходом. З використанням цього АП підвищується вихід коолігомерів.

Найістотніше вихід коолігомеру зростає у випадку використання концентрації ініціатора 0,064 моль/л, подальше підвищення концентрації ініціатора забезпечує менший приріст виходу коолігомеру. Однак, коолігомери одержані індивідуально на базі фракції C_5 характеризуються невисокою температурою розм'якшення (338...347 К), що не задовольняє вимоги лакофарбової промисловості.

Як свідчать попередньо проведені нами дослідження [5], вказаний амінопероксид дає змогу доволі ефективно олігомеризувати фракцію C_9 при температурі 413 К.

Залежність виходу та фізико-хімічних характеристик олігомеризату та коолігомеру від концентрації амінопероксиду (фракція С₉, Т = 413 К, τ = 6 год)

Назва показника	Концентрація ініціатора, моль/л			
	–	0,032	0,064	0,096
Густина олігомеризату, кг/м ³	919	924	929	934
Бромне число олігомеризату, г Br ₂ / 100 г	31,6	36,2	34,5	32,5
Вихід НПС, %мас.	14,2	19,6	24,4	29,6
Бромне число НПС, г Br ₂ / 100 г	28,0	31,9	30,0	28,4
Температура розм'якшення, К	349	349	348	350
Колір за ЙМШ, г I ₂ /100 мл	30	40	40	40

Для підвищення температури розм'якшення готового продукту проведено сумісну коолігомеризацію ненасичених вуглеводнів фракцій С₅ і С₉ у аналогічних умовах процесу. При масовому співвідношенні фракцій С₅ : С₉ = 1 : 1; 1 : 2; 2 : 1 (табл. 5).

Отримані дані свідчать про те, що сумісна коолігомеризація фракцій С₅ і С₉ дає змогу одержати коолігомер з вищим значенням показника температури розм'якшення при зіставимих величинах виходу коолігомеру. Характерно, що підвищення виходу, ненасиченості та температури розм'якшення зростає із збільшенням кількості фракції С₉ у реакційному середовищі. За результатами дослідження можна вибрати оптимальне співвідношення фракцій С₅ : С₉ як 1 : 2.

Таблиця 5

Вплив співвідношення фракції С₅ : С₉ на фізико-хімічні характеристики олігомеризату та коолігомеру та вихід коолігомеру (С іні. = 0,064 моль/л; Т = 413 К, τ = 6 год)

Назва показника	Співвідношення (масове) фракцій С ₅ : С ₉		
	1 : 2	1 : 1	2 : 1
Густина олігомеризату, кг/м ³	855	831	790
Бромне число олігомеризату, г Br ₂ / 100 г	31,4	29,7	27,8
Вихід НПС, %мас.	31,7	28,2	26,8
Бромне число НПС, г Br ₂ / 100 г	18,5	21,5	23,4
Температура розм'якшення, К	354	353	352
Колір за ЙМШ, г I ₂ /100 мл	40	40...50	60

Висновки. Одержаний на основі фракцій С₅ і С₉ коолігомер за такими показниками, як ступінь ненасиченості (бромне число), температура розм'якшення та показник кольору відповідає вимогам ТУ У 6-05743160.020-99 на смолу нафтополімерну лакофарбову синтетичну.

Вивчено залежність виходу та фізико-хімічних показників коолігомеру від концентрації амінопероксиду при попередньо встановлених оптимальних значеннях температури і тривалості процесу. Для вибраних умов встановлене оптимальне співвідношення фракцій С₅ : С₉.

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 С₉: Автореф. дис... канд. техн. наук: 05.17.04 / Державний університет "Львівська політехніка". – Львів, 1995. – 19 с. 3. Субтельний Р.О., Дзіняк Б.О., Кочубей В.В. Олігомеризація фракції С₉ з використанням N-заміщених амінопероксидів // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – № 1. – С. 92-95. 4 Субтельний Р.О., Дзіняк Б.О., Кочубей В.В. Одержання ароматичних нафтополімерних смол у присутності амінопероксидних ініціаторів // Вісник Нац. ун-ту „Львівська політехніка”. Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2004. – № 497. – С. 93-96. 5 Субтельний Р.О. Одержання коолігомерів на основі суміші ненасичених вуглеводнів з використанням амінопероксидів.: Автореф. дис... канд. техн. наук: 05.17.04. – Нац. ун-т "Львівська політехніка", Львів, 2005. – 20 с.