

О.М. Оробчук, Р.О. Субтельний, У.В. Фуч, Б.О. Дзіняк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

СУСПЕНЗІЙНА КООЛІГОМЕРИЗАЦІЯ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ФРАКЦІЇ C₉, ІНІЦІЙОВАНА ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОЇЛУ

© Оробчук О.М., Субтельний Р.О., Фуч У. В., Дзіняк Б.О., 2013

Досліджено процес суспензійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉ рідких продуктів піролізу. Встановлено основні закономірності процесу, вибрано оптимальні умови проведення коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉.

Ключові слова: суспензійна коолігомеризація, вуглеводнева фракція, ініціатор, коолігомер.

The process of suspension cooligomerization of unsaturated hydrocarbons of C₉ fraction of liquid pyrolysis products has been investigated. The basic regularities of the process have been identified, the optimal conditions of the cooligomerization of unsaturated hydrocarbons of C₉ fraction have been selected.

Key words: suspension cooligomerization, hydrocarbons fraction, initiator, cooligomer.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. За промислової переробки нафтопродуктів методом піролізу поряд з основними газоподібними вуглеводнями утворюються РПП (рідкі продукти піролізу), вихід і склад яких залежать від умов виробництва та природи нафтової сировини і становить, як правило, 20,0 – 40,0 % мас. від вихідної сировини. РПП – складна суміш різноманітних вуглеводнів C₅ - C₁₄.

До складу РПП входять, зокрема, фракція C₉ (423 – 463 К), в якій концентруються переважно ненасичені вуглеводні (до 60 % мас.): алкенилароматичні вуглеводні (стирол, α -метилстирол, вінілтолуол), а також інден та ДЦПД тощо [1]. Вищевказані ненасичені вуглеводні є сировиною для одержання світлих коолігомерів. Їх використовують як синтетичні замінники дорогих та дефіцитних продуктів природного походження (каніфоль, альбумін, рослинні олії), інден-кумаронових і феноло-формальдегідних смол, у лакофарбових антикорозійних композиціях.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Сьогодні в промисловості реалізовано процес коолігомеризації фракції C₉ РПП за радикальним механізмом. Технологічно відбувається олігомеризація у розчині, при цьому частина вуглеводнів фракції є мономерами, а інша (насичені вуглеводні) – розчинником. У результаті одержують олігомеризат – розчин коолігомеру у непрореагованих вуглеводнях фракції, виділення якого є складним та енергомістким і передбачає в умовах виробництва використання атмосферної та вакуумної дистиляції.

Для промислового методу (ініційована олігомеризація) властивими є багато недоліків, таких як застосування високих температур реакції коолігомеризації (453–473 К), тривалість реакції (6–8 год), складність виділення цільових продуктів, невисока молекулярна маса отриманих коолігомерів (600–900) та доволі значне їх забарвлення (40–100 мг I₂/100 мл). Як ініціатори у промислових процесах використовують ацилперокси, гідроперокси, термостабільні алкіл перокси. Зокрема, у багатьох роботах досліджувалося використання амінопероксидних та кремнійорганічних пероксидів [2, 3].

Одним із шляхів вирішення цих проблем є використання дисперсійної (суспензійної та емульсійної полімеризації) [4, 5].

Ми запропонували використовувати суспензійну коолігомеризацію ненасичених вуглеводнів фракції C₉ рідких продуктів піролізу дизельного палива. Цей метод дає змогу істотно знизити температуру процесу (на 100–120 К) та тривалість реакції (на 3 год) [4, 6].

Мета роботи – встановити основні закономірності процесу суспензійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉; розробити технології виробництва коолігомерів за допомогою суспензійної коолігомеризації.

Обговорення результатів. Як сировину для одержання коолігомерів використовували фракцію C₉ РПП дизельного палива, яка має такі характеристики: густину – 925 кг/м³; бромне число – 68 г Br₂/100г; молекулярну масу – 102; вміст ненасичених сполук до 45 % у т.ч. стиrolу 17,85 %, вінілтолуолів – 6,99 %, дициклопентадієну – 18,00 %, індену – 1,25 %.

Як ініціатори вибрані:

пероксид бензоїлу (ПБ) (температура термолізу – 380 К);

ди-трет-бутилпероксид (ДТБП) (температура термолізу – 353 К);

трет-бутил-гідропероксид (ТБГП) (температура термолізу – 406 К).

Для суспензійної коолігомеризації використовували розчини вищенаведених ініціаторів у фракції C₉.

Для порівняння впливу природи ініціатора на вихід і фізико-хімічні показники коолігомерів проводили процес з найвикористовуванішими в промисловості ініціаторами: ПБ, ДТБП, ТБГП.

Синтез коолігомерів суспензійною коолігомеризацією проводили у тригорлій колбі, оснащений мішалкою. Сировину (фракцію C₉ і воду) у відповідних співвідношеннях подавали у тригорлу колбу, туди ж додавали розраховану кількість розчину ініціатора і стабілізатор суспензії (полівініловий спирт). Після завантаження реагентів інтенсивно перемішували за допомогою мішалки і одночасно нагрівали до заданої температури. Одержану суміш відфільтровували та досушували у вакуум-сушильній шафі за температури 343 К. Для одержаного продукту визначали: вихід (у перерахунку на фракцію C₉), ненасиченість (бромне число), показник кольору за йодометричною шкалою.

Таблиця 1

Залежність виходу та фізико-хімічних характеристик коолігомеру від природи ініціатора
($T = 353 \text{ K}$, $\tau = 3 \text{ год}$; концентрація ініціатора – 1,0 %мас.)

Ініціатор	ПБ			ДТБП			ТБГП		
	1:1	1:2	1:3	1:1	1:2	1:3	1:1	1:2	1:3
Співвідношення фракція C ₉ : вода	1:1	1:2	1:3	1:1	1:2	1:3	1:1	1:2	1:3
Вихід коолігомеру, %	13,2	24,0	12,0	7,7	8,7	14,5	8,1	9,8	13,8
Бромне число, г Br ₂ /100 г	32,30	30,30	34,18	38,89	34,74	32,22	35,10	34,81	33,96
Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100 мл	30	20	20	30	20	30	30	30	30

Як показали проведені дослідження, збільшення частки води у співвідношенні фракція C₉: вода до 1:3 сприяє перебігу процесу коолігомеризації для ди-трет-бутилпероксиду та трет-бутил-гідропероксиду. Загалом підвищення виходу продукту зростає за збільшення кількості води у реакційному середовищі. Однак приріст виходу коолігомеру за збільшення частки води вдвоє є незначним для ДТБП і ТБГП. Показник кольору отриманих коолігомерів є невисоким (20...30 мг I₂/100 мл за йодометричною шкалою) і незначно змінюється за зміни співвідношення компонентів суспензійної коолігомеризації. Зміна бромного числа, яке характеризує ненасиченість коолігомеру, корелюється із зміною виходу продукту.

Для пероксиду бензоїлу оптимальним співвідношенням фракція C₉:вода є 1:2 з порівняно високим виходом продукту і задовільними фізико-хімічними показниками. Тому, аналізуючи одержані дані досліджень, а також властивості самих ініціаторів (температура термолізу), для подальших досліджень вибрано ініціатор пероксид бензоїлу.

Таблиця 2

Вплив зміни концентрації ініціатора на вихід і фізико-хімічні показники коолігомерів
($\tau = 3$ год, співвідношення вуглеводневої фракції : вода = 1 : 2, швидкість перемішування – 1800 об/хв)

Назва показника	Концентрація ініціатора, %мас. (у перерахунку на фракцію С ₉)		
Концентрація ініціатора, %мас	0,6	0,8	1,0
353К			
Вихід, %	11,0	13,6	24,0
Бромне число, г Br ₂ /100 г	32,31	33,75	30,30
Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100 см ³	20	30	30
Температура розм'якшення, К	352	343	358
333К			
Вихід, %	13,0	15,4	19,5
Бромне число, г Br ₂ /100 г	33,16	32,84	30,34
Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100 см ³	20	30	30
Температура розм'якшення, К	345	348	350
318К			
Вихід, %	12,4	13,2	13,9
Бромне число, г Br ₂ /100 г	36,25	36,12	34,25
Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100 см ³	30	30	30
Температура розм'якшення, К	346	346	352

Як бачимо із експериментальних даних, наведених у табл. 2, за підвищення концентрації ініціатора з 0,6 до 1,0 % мас. закономірно зростає вихід коолігомеру. За температури 318 К спостерігається незначний приріст виходу з 11,0 до 13,9 %мас. Значніший приріст виходу спостерігається для вищих температур. Так, за температури 333 К вихід коолігомеру за зміни концентрації ініціатора змінюється у межах 13,0...19,5 %мас. Стрімке зростання виходу за концентрації ініціатора 1,0 %мас та 353 К ймовірно пояснюється зростанням частки проходження термічної коолігомеризації мономерів вуглеводневої фракції.

З проведених аналізів бачимо, що найвищий вихід продукту спостерігається за концентрації ініціатора 1 % мас. При цьому ненасиченість коолігомеру коливається у межах 29,48...33,75 г Br₂/100 г. Температура розм'якшення незначно змінюється за зміни концентрації ініціатора суспензійної коолігомеризації. Показник кольору за йодометричною шкалою за зміни концентрації ініціатора та температури процесу змінюється незначно 20...30 мг J₂/100 см³ і є набагато нижчим порівняно із промисловим методом 60 мг J₂/100 см³.

Інтенсивність перемішування під час суспензійної полімеризації впливає на дисперсність вихідної емульсії мономеру і кінцевої – суспензії полімеру. На початкових стадіях процесу суспензійної полімеризації розмір краплин є динамічною, а не статичною величиною. Тому ініціатор швидко і рівномірно розподіляється в усіх краплинах мономеру.

Досліджували вплив швидкості перемішування на вихід продукту. Дослідження тривалістю 3 год проводили за температури процесу 353 К, співвідношенні фракція С₉: вода = 1: 2, концентрації ініціатора – 1,0 % мас. в діапазоні швидкостей 400...1800 об/хв.

Зростання швидкості перемішування з 400 до 1800 об/хв забезпечує приріст виходу близько 5 %. Зміна швидкості перемішування при цьому не впливає на фізико-хімічні характеристики коолігомеру. Інтенсивність перемішування прискорює швидкість ініціювання і швидкість полімеризації внаслідок збільшення питомої поверхні розділу фаз. І, як наслідок, збільшується вихід продукту.

Важливо, що за досліджуваного діапазону температур дициклопентадієн, який міститься у фракції, не бере участі у радикальній коолігомеризації, отже, дистилят, одержаний після відгонки буде збагачений дициклопентадієном і може використовуватися як сировина на існуючих установках термічної коолігомеризації або як сировина для каталітичної коолігомеризації.

Висновки. Встановлено, що суспензійний метод проведення процесу коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 дає змогу істотно знизити температуру (на 120 °С) та тривалість процесу, простіше виділити цільовий продукт порівняно з промисловими методами. Досліджено вплив співвідношення компонентів, температури, зміни концентрації ініціатора і швидкості перемішування реакційної суміші на вихід і фізико-хімічні показники коолігомерів. Використання суспензійної коолігомеризації дає можливість одержати продукт із порівняно високим виходом (до 24,0 % мас.) та значно нижчим показником кольору (20...30 мг $J_2/100\text{ см}^3$), що уможливує його широко використовувати у лакофарбових композиціях. Одержані в такий спосіб коолігомери відповідають вимогам ТУ У 6-05743160.020-99 на смолу нафтополімерну лакофарбову синтетичну.

1. Беренц А. Д., Воль-Эштейн А. Б., Мухина Т. Н., Аврех Г. Л. *Переработка жидких продуктов пиролиза*. – М.: Химия, 1985. – 216 с. 2. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. *Химия и технология нефтеполимерных смол*. – М.: Химия, 1999. – 302 с. 3. Субтельний Р.О. *Одержання коолігомерів на основі суміші ненасичених вуглеводнів з використанням амінопероксидів: автореф. дис... канд. техн. наук: 05.17.04 / Національний університет "Львівська політехніка"*. – Львів, 2005. – 20 с. 4. Мітіна Н.С., Заїченко О.С., Братичак М.М., Політікова Л.Г. *Водно-дисперсійні плівкоутворювачі на основі кополімерів ненасиченої фракції C_9 термолізу нафти. Синтез та властивості // Хімічна промисловість України*. – 2006. – № 3. – С. 14–17. 5. Субтельний Р.А., Дзіняк Б.О. *Суспензійна соолігомеризація суміші углеводородов с использованием перекиси бензоила // Сб. тр. IV Міжнародного конф.-школи по хімії і фізикохімії олигомерів*. – Казань, 30 мая – 4 июня 2011. – Т. 2. – С. 91. 6. Субтельний Р.А. *Суспензійна коолігомеризація побочних продуктів процесу пиролиза / Р.А. Субтельний, О.М. Орбчук, Ю.А. Курташ, Б.О. Дзіняк // Матер. Міжнародного конф. "Нефтегазопереработка-2011"*. – Уфа, 2011. – С. 65–66.