

ТЕХНОЛОГІЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН, ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ НАФТИ ТА ГАЗУ

Р. О. Субтельний, О. М. Оробчук, Б. О. Дзіняк
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра технології органічних продуктів
roman. o. subtelnyi@lpnu. ua

ЕМУЛЬСІЙНА ОЛІГОМЕРИЗАЦІЯ ФРАКЦІЇ C9 ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ НАФТОПЕРЕРОБКИ, ІНІЦІЙОВАНА ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛІЮ

<https://doi.org/10.23939/ctas2019.01.059>

Описано одержання вуглеводневих смол низькотемпературною емульсійною олігомеризацією вуглеводневої фракції C9 рідких продуктів піролізу, ініційованою персульфатом калію, у присутності аніоноактивного емульгатора першого роду. Встановлено вплив характеристик дисперсійного середовища (води) та pH реакційної суміші на перебіг емульсійної олігомеризації вуглеводнів фракції C9. Встановлено, що зменшення значення pH спричиняє підвищення зростання виходу вуглеводневої смоли. Середня молекулярна маса і температура розм'якшення олігомерів не залежать від pH реакційної суміші. Визначено вихід та фізико-хімічні характеристики синтезованих олігомерів.

Ключові слова: емульсійна олігомеризація, вуглеводнева фракція, дисперсійне середовище, персульфат калію, pH, емульгатор.

R. O. Subtelnyi, O. M. Orobchuk, B. O. Dzinyak
Lviv Polytechnic National University,
Department of Technology of Organic Products

EMULSION OLIGOMERIZATION OF C9 FRACTION OF OIL REFINING BY PRODUCTS INITIATED BY POTASSIUM PERSULFATE

The production of hydrocarbon resins by low-temperature emulsion oligomerisation of the hydrocarbon fraction C9 of liquid pyrolysis products initiated by potassium persulfate in the presence of first type anionic emulsifier is described. The influence of the dispersion medium characteristics (water) and the reaction mixture pH on the course of emulsion oligomerization of the C9 fraction hydrocarbons was established. It was established that a decrease in the pH value leads to an increase in the growth of the yield of the hydrocarbon resin. The average molecular weight and the softening temperature of the oligomers are independent of the reaction mixture pH. The yield and physical and chemical characteristics of synthesized oligomers was determined.

Key words: emulsion oligomerization, hydrocarbon fraction, dispersion medium, potassium persulfate, pH, emulsifier.

Вступ

Вуглеводнева фракція C9 одержується при фракціонуванні піроконденсату (легкої піроїної смоли) побічних продуктів вироб-

ництва етилену. При виробництві етилену піролізом нафтової сировини (бензину та дизельного палива) одержується 30–35 % рідких побічних продуктів піролізу (РПП). РПП

розділяють на легку піролізну смолу (~80 %) і важку піролізну смолу. З піроконденсату, зокрема, виділяють фракцію C9 з інтервалом температур кипіння – 423–473 K [1, 2].

Вуглеводнева фракція C9 містить до 60 % вуглеводнів здатних до полімеризації / олігомеризації. Основними смолоутворювальними компонентами фракції є стирен (~18 % мас.) і дициклопентадієн (ДЦПД) (~18–20 % мас.), незначна частка припадає на вінілтолуєни і α -метилстирен, які належать до одного гомологічного ряду зі стиреном. Є одночасно і сумішшю мономерів, і розчинником (несмолоутворювальні вуглеводні). В результаті олігомеризації одержується олігомеризат – розчин вуглеводневої смоли у незаполімеризованих вуглеводнях фракції. Цільовий продукт – вуглеводнева смола, одержується після виділення (переважно дистиляцією) з розчину, це стирен-циклопентадієновий коолігомер. Такі вуглеводневі смоли застосовуються як плівкоутворювачі у лакофарбових покриттях та антикорозійних композиціях [3, 4].

Існуючі технології синтезу олігомерів на основі вуглеводневої фракції C9 мають ряд суттєвих недоліків: висока температура (453–473 K) і тривалість процесу (6–8 год) – для ініційованого і термічного методів; необхідність додаткової стадії відмивання каталізатора та високий показник колірності олігомерів – для каталітичного методу. Складним і енергозатратним є виділення цільового продукту із розчину вуглеводнів.

Низькотемпературна (303–333 K) емульсійна олігомеризація дозволяє проводити реакцію олігомеризації вуглеводнів фракції диспергованих у середовищі води. Вуглеводневі смоли, одержані таким чином, характеризуються невисоким показником кольору та вузьким діапазоном молекулярно-масового розподілу [5].

Особливістю низькотемпературної олігомеризації є те, що цінний компонент фракції C9 – дициклопентадієн (ДЦПД) не вступає у реакцію вільнорадикальної полімеризації і є малоактивним у реакціях кополімеризації. Реакційноздатним у таких процесах є його мономер – циклопентадієн, який утворюється в результаті мономеризації ДЦПД за реакцією

ретродієнового синтезу Дільса–Альдера за температур 453–463 K [6, 7].

Запропонований двостадійний метод дозволяє більш повно використовувати вуглеводні фракції C9, сумарний вихід продуктів за двома стадіями є вищим, ніж для одностадійного процесу ініційованої високотемпературної олігомеризації. Розроблений двостадійний метод синтезу вуглеводневих на базі фракції C9 передбачає [8]:

- на першому етапі низькотемпературну (303–353 K) емульсійну олігомеризацію. До складу вуглеводневої смоли входять найбільш реакційноздатні компоненти фракції – стирен та його похідні. Отримані олігомери характеризуються невисоким показником кольору ($\text{mg I}_2/100 \text{ ml}$), що дозволяє розширити сферу їх використання у лакофарбових композиціях;
- на другому – ініційовану доолігомеризацію ($T = 453 \text{ K}$) непрореагованих при емульсійній олігомеризації вуглеводнів фракції C9, збагачених дициклопентадієном (ДЦПД) та індееном з подальшим одержанням олігомерів з вищим показником кольору.

Емульсійну олігомеризацію досліджували [5, 9] із використанням ряду емульгаторів першого роду (утворюють емульсію типу “олія у воді”) із використанням водорозчинних ініціаторів (гідроген пероксид, персульфат калію) та емульгаторів другого роду (утворюють емульсію типу “вода у олії”) з використанням ініціаторів, розчинних у вуглеводнях фракції (пероксид бензоїлу, гідропероксид ізопропілбензолу). Використання емульсій другого роду дозволяє скоротити використання води і зменшити затрати на водоочистку. Однак для них характерні нижчі виходи олігомерів, ніж у емульсіях першого роду.

У роботі [10] досліджено використання персульфату калію для ініціювання емульсійної олігомеризації вуглеводневої фракції. Встановлено, що підвищення концентрації ініціатора вище за 1,0 % (у перерахунку на фракцію) не має значного впливу на перебіг процесу, і подальше підвищення концентрації ініціатора призводить до приросту виходу олігомери в межах похибки вимірювання.

Персульфат калію у водному розчині при температурах, близьких до 303 К, розкладається за зв'язком –О–О– на вільні радикали, що ініціюють полімеризацію. Константа гемолітичного розкладу (ініціювання) персульфату калію – $7,5 \cdot 10^{-3}$ л/(моль·с), енергія активації – 100 кДж/моль. Встановлено [5, 10] незначний вплив температури на перебіг емульсійної олігомеризації в інтервалі температур 303–353 К. рН реакційної суміші впливає на перебіг емульсійної полімеризації залежно від природи емульгатора [11].

Ініціювання низькотемпературної емульсійної полімеризації можна здійснювати, використовуючи окисно-відновні ініціювання редокс-системи, зокрема, гідроген пероксид / стеарати стануму, нікелю, купруму [12].

Мета дослідження

Встановлення впливу природи дисперсійного середовища та рН реакційної суміші на перебіг низькотемпературної емульсійної олігомеризації вуглеводнів фракції С9 РПП дизельного палива, ініційованої водорозчинним ініціатором – персульфатом калію з використанням емульгатора першого роду.

Матеріали та методи досліджень

Як сировину використовували фракцію С9 РПП дизельного палива (бромне число – 68 г Br₂/100 г; густина – 936 кг/м³. Вміст компонентів фракції, здатних до низькотемпературної ініційованої олігомеризації, становить – 33,8 % мас. (у т. ч. стирен – 16,5 %; вінілтолуєни – 6,1 %; інден – 6,9 %; α метилстирен – 2,0 %; алілбензен – 1,3 %; метилінден – 1,0 %).

Дослідження проводили на основі попередньо встановлених оптимальних умов: температура реакції – 323 К; концентрація ініціатора (персульфату калію) – 1,0 % мас. (у перерахунку на дисперсну фазу – фракцію С9); концентрація емульгатора – 0,7 % мас. (у перерахунку на дисперсійне середовище – воду); тривалість реакції – 3 год; об'ємне співвідношення дисперсна фаза: дисперсійне середовище = [1:2]; інтенсивність перемішування Re=10120.

Склад реакційної суміші:

- дисперсійне середовище – вода;
- дисперсна фаза – вуглеводнева фракція С9 продуктів піролізу дизельного палива;

- аніоноактивний емульгатор першого роду (суміш лінійних алкансульфонатів загальної формулою R-SO₃Na, де R відповідає вуглецевому ланцюгу із середньою довжиною C15);
- водорозчинний ініціатор – персульфат калію (K₂S₂O₈);
- регулятори рН – 35 % водні розчини гідроксиду натрію і хлоридної кислоти.

Реакційну суміш завантажували у тригорлу колбу, оснащену роторною мішалкою, відтак інтенсивно перемішували (Re = 10120) та нагрівали до температури 323 К. Олігомеризацію проводили впродовж 3 год. Після завершення дослідів та припинення механічного перемішування реакційна суміш частково розшаровувалася. Відшарований водний шар відділяли на ділильний лійці. Для розділення остаточної емульсії використовували центрифугування (4 000 об/хв). Відділений на центрифугі олігомер досушували у сушильний шафі при 323–333 К та розраховували вихід олігомерів у перерахунку на фракцію С9. Одержану вуглеводневу смолу аналізували за такими характеристиками: ненасиченість (бромне число), середня молекулярна маса (кріоскопічним методом, розчинник – бензен), температура розм'якшення (методом “кільця і кульки”), колірність за йодометричною шкалою.

Значний вплив на перебіг емульсійної полімеризації має дисперсійне середовище – вода. Вплив пов'язаний із наявністю в воді кисню, який може як позитивно впливати на процес, беручи участь у ініціюванні реакції, так і інгібувати реакцію, обриваючи кінетичні ланцюги та приєднуючись до вільних зв'язків радикалів. Для визначення впливу дисперсійного середовища досліджено вплив проточної (водопровідної води), дистильованої та знекисненої води.

Вилучення кисню з води здійснювали згідно з методикою [13] при температурі 369 К під вакуумом (24 кПа), тривалість кип'ятіння – 25 хв.

Результати досліджень та їх обговорення

При дослідженні емульсійної олігомеризації у середовищі води різної якості (табл. 1) отримано олігомери із зіставним виходом, який знаходиться в межах похибки (17,3–18,0 % мас. – у перерахунку на фракцію С9).

Проведення емульсійної олігомеризації у дистильованій та знекисненій воді дозволяє отримати олігомери з виходами у перерахунок на фракцію С9 17,8 та 18,0 %, відповідно. Олігомер з незначно нижчим виходом – 17,3 % одержується при використанні водопровідної

води. Середня молекулярна маса та температура розм'якшення отриманих олігомерів у всіх випадках є схожими. Ненасиченість (бромне число) олігомерів відрізняється незначно 30,1–32,2 г Br₂/100 г та відповідає зміні виходу.

Таблиця 1

Залежність властивостей олігомерів від характеристики дисперсійного середовища (T=323 К; τ=3 год; [фракція С9: вода]=1:2; Re=10120; C_{ін}=1,0 % мас.; СЕм=0,7 % мас.)

Характеристика	Дисперсійне середовище		
	Вода дистильована	Вода знекиснена	Вода водопровідна
Вихід олігомеру, %мас.	17,8	18,0	17,3
Бромне число олігомеру, г Br ₂ /100 г	30,3	30,1	32,2
Молекулярна маса (кріоскопія)	690	695	690
Температура розм'якшення, К	353	354	353
Колір за йодометричною шкалою, мг I ₂ /100 мл	20	20	20

Оцінено вплив характеристик води на процес олігомеризації в емульсії та на характеристики олігомерів.

Потрібно відзначити, що використання дистильованої і знекисненої води є недоцільним, оскільки ускладнює технологію та підвищує собівартість продукту, а вихід оліго-

мерів та їх фізико-хімічні характеристики незначно залежать від цього фактора.

Для дослідження впливу рН реакційної суміші на перебіг емульсійної олігомеризації, ініційованої водорозчинним ініціатором – персульфатом калію, визначено вихід олігомерів при різних значеннях рН середовища (у попередньо встановлених оптимальних умовах).

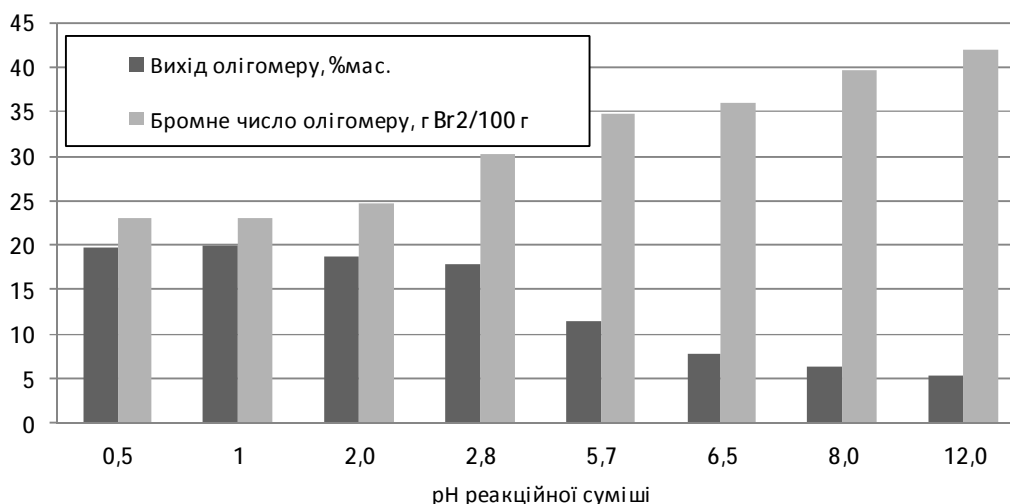


Рис. 1. Залежність виходу і бромного числа олігомерів від рН реакційної суміші (T=323 К; τ=3 год; [фракція С9: вода]=1:2; Re=10120; C_{ін}=1,0 % мас.; СЕм=0,7 % мас.)

Емульсійна олігомеризація реакційної суміші без додавання рН регуляторів (рН = 2,8) дозволяє одержувати олігомер з виходом 17,8 % мас. Максимальне значення виходу олігомерів (рис. 1) досягається в кислому середовищі (рН = 1,0) і становить 19,9 % мас. Подальше зниження значення рН до 0,5 не має

значного впливу на вихід олігомеру. При збільшенні значення рН від 0,5 до 12,0 вихід олігомеру зменшується з 19,9 до 5,3 % мас. Можна зробити висновок, що більші значення рН призводять до збільшення виходу олігомерів. Зміна показника ненасиченості олігомерів (бромного числа) корелює із їх виходом.

У досліджуваному діапазоні (табл. 2) рН середовища не впливає на середню молекулярну масу олігомерів, яка знаходиться у межах 680–690. Температура розм'якшення олігомерів становить 344–358 К і не залежить від зміни рН реакційної суміші.

Бромне число (ступінь ненасиченості) корелює з виходом олігомеру. Бромне число змен-

шується зі збільшенням виходу олігомерів. Показник кольору олігомерів зростає при додаванні рН регуляторів у кислому і лужному середовищі. Показник кольору змінюється у межах від 20 (рН = 2,8 – олігомеризація без додавання регуляторів рН) до 80 мг I₂/100 мл (рН = 0,5). Високий індекс кольору небажаний для вуглеводневих смол (обмежує їх використання у лакофарбових композиціях).

Таблиця 2

Залежність характеристик олігомерів від рН реакційної суміші
(T=323 К; τ=3 год; [фракція C₉: вода]÷[1:2]; Re=10120; C_{ин}=1,0 % мас.; C_{ем}=0,7 % мас.)

Характеристика	рН реакційної суміші							
	0,5	1,0	2,0	2,8*	5,7	6,5	8,0	12,0
Молекулярна маса (кріоскопія)	690	690	680	685	690	680	690	680
Температура розм'якшення, К	358	358	356	351	344	349	355	350
Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100 мл	80	60–80	30–40	20	40	40–60	40–60	60

* рН=2,8 відповідає реакційній суміші без додавання рН регуляторів.

Висновки

Низькотемпературною олігомеризацією в емульсії вуглеводнів фракції C₉ рідких продуктів піролізу дизельного палива отримано вуглеводневу смолу (стиреновий олігомер). Процес проведено з використанням емульгатора першого роду та водорозчинного ініціатора – персульфату калію. Встановлено вплив рН реакційної суміші на перебіг емульсійної олігомеризації.

Література

1. Думский, Ю. В., Но, Б. И., & Бутов, Г. М. (1999). Химия и технология нефтеполимерных смол.
2. Бондалетов, В. Г., Бондалетова, Л. И., & Нгуен Ван Тхань. (2015). Использование жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья в синтезе нефтеполимерных смол. Успехи современного естествознания, 1(7), 1130–1133.
3. Мітіна, Н. С., Заїченко, О. С., Братичак, М. М., & Політікова, Л. Г. (2006). Водно-дисперсійні плівкоутворювачі на основі кополімерів ненасиченої фракції C₉ термолізу нафти. Синтез та властивості. Хімічна промисловість України, 3, 14–17.
4. Mildenberg, R., Zander, M., & Collin, G. (1998). Hydrocarbon resins. New York, USA: VCH.
5. Оробчук, О. М., Фуч, У. В., Субтельний, Р. О., & Дзіняк, Б. О. (2014). Оптимізація процесу дисперсійної коолігомеризації фракції C₉ шляхом побудови математичної моделі. Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування, (787), 153–157.
6. Байгузин, Ф. А., Бурмистров, Д. А., Ирдинкин, С. А., & Филина, М. П. (2018). Синтез циклопентана из дициклопентадиена в условиях

нисходящего прямого тока в каталитической зоне реакционно-ректификационного аппарата. Катализ в промышленности, 18(1), 6–12.

7. Hou, J., Zhang, D., Lin, R., Wang, S., & Sun, W. H. (2006). Copolymerization of cyclopentadiene with styrene by methylaluminoxane catalyst. Polymers for Advanced Technologies, (17), 486–490.

8. Оробчук, О. М., Субтельний, Р. О., Мареш, З. Ю., & Дзіняк, Б. О. (2014). Двостадійний спосіб ініційованої коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉. Вісник Національного університету “Львівська політехніка”, Хімія, технологія речовин та їх застосування (787), 154–159.

9. Фуч, У. В., Дзіняк, Б. О., & Субтельний, Р. О. (2015). Вивчення впливу природи емульгатора на процес коолігомеризації в емульсії вуглеводневої фракції. Восточно-Европейский журнал передовых технологий. Технологии органических и неорганических веществ., 4/6(65), 54–57.

10. Субтельний, Р. О., Фуч, У. В., Ревенко, Л. В., & Дзіняк, Б. О. (2013). Коолігомеризація в емульсії вуглеводнів фракції C₉ з використанням персульфату калію. Вісник Нац. ун-ту Львівська політехніка”, Хімія, технологія речовин та їх застосування (761), 209–2012.

11. Kato, K., Kondo, H., & Takeda, M. (1987). The effect of pH on emulsion polymerization of styrene in the presence of an amphoteric emulsifier. Colloid and Polymer Science, 265(11), 950–956.

12. Fithian, P., O'Shaughnessy, M., Lubik, M., & Mark, S. (2017, August 1). Redox for Main Polymerization of Emulsion Polymers. PCI Magazine, 24–30.

13. Рябчиков, Б. Е. (2004). Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. Москва: ДеЛи принт.