

О. М. Оробчук, У. В. Фуч, І. Є. Никулишин, Р. О. Субтельний, Ю. А. Курташ
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра технології органічних продуктів

ДИСПЕРСІЙНА ОЛІГОМЕРИЗАЦІЯ СУМІШІ МОНОМЕРІВ, ЩО МОДЕЛЮЄ СКЛАД ВУГЛЕВОДНЕВОЇ ФРАКЦІЇ C₉

© Оробчук О. М., Фуч У. В., Никулишин І. Є., Субтельний Р. О., Курташ Ю. А., 2016

Використовуваний у промисловості процес одержання коолігомерів має низку недоліків. Усунути їх пропонується коолігомеризацією в дисперсійній системі. Досліджено основні закономірності емульсійної та суспензійної олігомеризації сумішей, що моделюють склад фракції C₉. Встановлено, що основним реакційноздатним мономером під час емульсійного і суспензійного процесів є стирен. З метою забезпечення маловідходності процесу одержання олігомерів проведено додаткову стадію олігомеризації компонентів, які не вступили в реакцію олігомеризації в дисперсійній системі.

Ключові слова: рідкі продукти піролізу, дисперсійна олігомеризація, фракція C₉, ініціатор, олігомер.

O. M. Orobchuk, Y. V. Fuch, I. Y. Nykulyshyn, R. O. Subtelnyy, Yu. A. Kurtach

DISPERSION OLIGOMERIZATION OF MIXTURE MONOMERS MODELING COMPOSITION OF C₉ FRACTION

© Orobchuk O. M., Fuch Y. V., Nykulyshyn I. Y., Subtelnyy R. O., Kurtach Yu. A., 2016

Industrial process of cooligomers obtaining is characterized by several disadvantages. They could be removed through cooligomerization in dispersed systems. The basic laws of emulsion and suspension oligomerization of mixtures modeling a composition of C₉ faction were studied. It was established that the main reactive monomer under the conditions of emulsion and dispersion processes is styrene. In order to obtain oligomers process was conducted with additional stage of oligomerization of components that were not oligomerizade in dispersion system.

Key words: liquid pyrolysis products, dispersion oligomerisation, C₉ fraction, the initiator response, oligomer.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. З огляду на те, що вуглеводні є вичерпними ресурсами, постає необхідність у кваліфікованому використанні побічних продуктів підприємств нафтохімічного комплексу. Раціональним вирішенням проблеми кваліфікованого використання рідких побічних продуктів піролізу (РППП) є коолігомеризація ненасичених компонентів вуглеводневих фракцій (зокрема фракції C₉) із одержанням коолігомерів (т. зв. нафтових смол), які мають широкий спектр застосувань.

Для виробництва коолігомерів використовують базові методи: йонну (каталітичну), радикальну термічну та ініційовану коолігомеризацію. Із ряду промислових методів кваліфікованої переробки вуглеводневих фракцій радикальну коолігомеризацію здійснюють за нижчих температур і меншої тривалості порівняно з термічною. Цей метод має перевагу над каталітичною коолігомеризацією за відсутності енергозатратної стадії відділення каталізатора від реакційної суміші. Проте сучасні технології синтезу коолігомерів мають низку суттєвих недоліків, і розроблення нової технології, яка була б їх позбавлена, є важливим і актуальним завданням.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для технології ініційованої коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 у розчині, що реалізована в промислових умовах, характерним є тривале проведення реакції коолігомеризації (8 год) за високої температури (423 К) і достатньо енергоємне виділення цільового продукту (коолігомеру) [1]. При цьому вихід продукту коливається в межах 30–35 % мас. [2]. Запропоновано низькотемпературні технології одержання коолігомерів [3, 4], що передбачають проведення коолігомеризації реакційноздатних мономерів фракції C_9 у водному середовищі з використанням ініціаторів, розчинних у фракції (суспензійна коолігомеризація) та у водному середовищі (емульсійна коолігомеризація). Залежно від умов піролізу та використовуваної сировини, суттєво відрізняється хімічний склад РППП, використовуваний для отримання коолігомерів, зокрема склад фракції C_9 . Оскільки для досліджень використовують різну сировину, що є причиною складності порівняння результатів, то доцільним є дослідження основних закономірностей емульсійної та суспензійної коолігомеризації сумішей, що моделюють склад фракції C_9 .

Аналізуючи склад фракції C_9 [3, 5], можна стверджувати, що основними смолоутворювальними компонентами є стирен (до 18,0 % мас.) і ДЦПД (до 16,0 % мас.), незначна частка в суміші припадає на вінілтолуєни і α -метилстирен, які належать до одного гомологічного ряду зі стиреном. Отже, реакційна здатність вінілтолуєнів, α -метилстирену, а також алілбензенів (1,3 % мас. в суміші) наблизатиметься до реакційної здатності стирену. Присутність в індени циклопентенового зв'язку зумовлює наблизеність його реакційної здатності до реакційної здатності ДЦПД.

До складу насичених компонентів суміші найбільшою мірою входить суміш о-, п- і м-ізомерів ксилену, тому як розчинник використовують ксилен нафтовий. Вважають, що наявність чи відсутність в складі етилтолуєнів, псевдокумену, мезитилену та інших компонентів, подібних за властивостями до ксилену, не може помітно впливати на перебіг реакції коолігомеризації чи властивості коолігомерів.

Мета роботи. Дослідження основних закономірностей та розроблення основ технології низькотемпературної олігомеризації суміші ненасичених вуглеводнів, що моделює склад фракції C_9 .

Виклад основного матеріалу і обговорення результатів. Компонентами реакційної суміші синтезу олігомерів суспензійним методом є:

- дисперсна фаза – модельна суміш мономерів (стирен, дициклопентадієн), розчинених в розчиннику (ксилен);
- дисперсійне середовище – вода водопровідна;
- ініціатор олігомеризації, розчинний у дисперсійній фазі – пероксид бензоїлу (ПБ);
- стабілізатор системи, розчинний у дисперсійному середовищі – полівініловий спирт (ПВС).

Реакція олігомеризації проходить при температурі 353 К; об'ємне співвідношення [модельна суміш]: [вода] = [1:2]; кількість ініціатора ПБ – 1,0 % мас. (у перерахунку на МС); кількість стабілізатора ПВС – 0,1 % мас. (у перерахунку на дисперсійне середовище); швидкість обертів перемішувального пристрою – 1600 об/хв., тривалість процесу – 3 години [2].

Компонентами реакційної суміші синтезу олігомерів емульсійним методом є:

- дисперсна фаза – модельна суміш мономерів (стирен, дициклопентадієн), розчинених у розчиннику (ксилен);
- дисперсійне середовище – вода водопровідна;
- ініціатор олігомеризації, розчинний у дисперсійному середовищі – персульфат калію (ПК);
- емульгатор, розчинний у дисперсійному середовищі – суміш лінійних алкансульфонатів з довжиною вуглецевого ланцюга C_{15} , загальна формула $R-SO_3Na$ (Е-30).

Реакція емульсійної олігомеризації проходить при температурі 323 К; об'ємне співвідношення [модельна суміш]: [вода] = [1:2]; кількість ініціатора ПК – 1,0 % мас. (у перерахунку на дисперсійне середовище); кількість стабілізатора Е-30 – 0,7 % мас. (у перерахунку на дисперсійне

середовище); швидкість обертів перемішувального пристрою – 1600 об/хв, тривалість процесу – 3 години [4, 6].

Вуглеводневий склад сумішей, що моделюють склад фракції C₉, подано в табл. 1.

Таблиця 1

Склад сумішей, що моделюють склад фракції C₉

Мономер	Стирен, % мас.	Дициклопентадієн, % мас.	Ксилен нафтовий, % мас.
Модельна суміш 1 (MC1)	30,0	23,0	47,0
Модельна суміш 2 (MC2)	–	32,86	67,14

У модельній суміші (MC1) масова частка ненасичених вуглеводнів становить 53,0 % мас. Густина модельної суміші – 902 кг/м³, показник ненасиченості (бромне число) – 71,0 г Br₂/100 г. Характеристика MC2: масова частка ненасичених вуглеводнів (ДЦПД) – 53,0 % мас., густина – 907 кг/м³, бромне число – 73,15 г Br₂/100 г.

З метою встановлення реакційної здатності ненасичених вуглеводнів MC1 і MC2 досліджено зміну бромного числа (а) і густини (б) олігомеризату з часом в ході реакції емульсійної (ініціатор ПК) і суспензійної (ініціатор ПБ) олігомеризації модельних сумішей (рис. 1) методом відбору проб з реакційного середовища. Зміна густини і ненасиченості олігомеризату спостерігається тільки у випадку синтезу MC1, адже при радикальній олігомеризації ДЦПД не вступає в реакцію, оскільки температура синтезів є невисокою (> 453 К) і відповідно зміна досліджуваних параметрів коливається в межах 0,5 %.

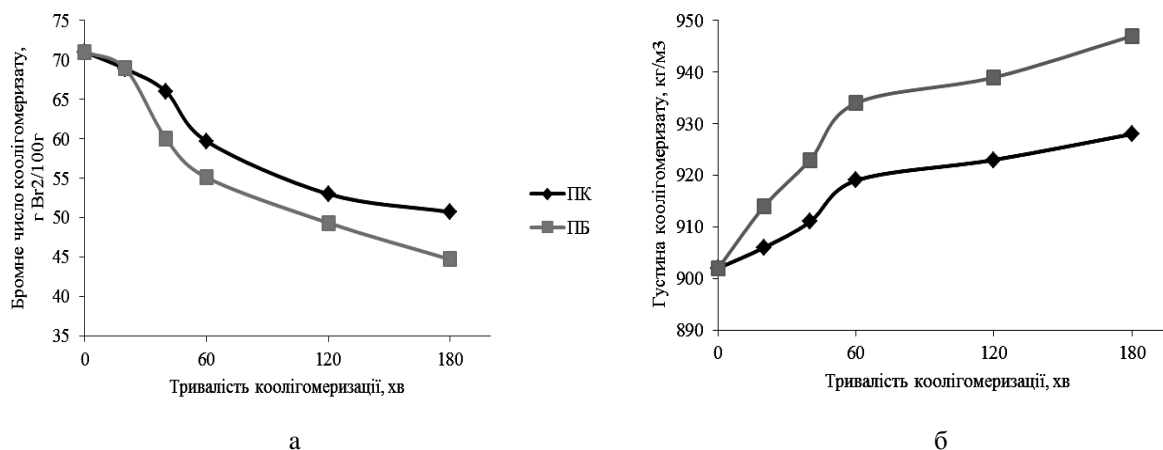


Рис. 1. Зміна ненасиченості (а) та густини (б) олігомеризату MC1 в часі для процесів емульсійної (ПК) та суспензійної (ПБ) олігомеризації

Отримані залежності свідчать про поступове зменшення ненасиченості олігомеризату та помірне збільшення його густини. Характер наведених закономірностей з використанням модельної суміші як дисперсної фази повністю збігається із закономірностями, одержаними у результаті емульсійної олігомеризації з використанням дисперсної фази фракції C₉.

Основним реакційноздатним мономером при умовах проведення процесів є стирен. Отже, спостерігається селективність у реакційній здатності ненасичених вуглеводнів MC1, що дає можливість одержати окрему марку олігомеру без попереднього розділення компонентів реакційної суміші.

Після виділення олігомеру з олігомеризату визначено вихід і основні фізико-хімічні властивості олігомерів (табл. 2). Конверсію стирену розраховано за даними хроматографічного аналізу залишкових вуглеводнів, одержаних після осадження олігомеру і виділення осаджувача. Невисокий вихід олігомеру зумовлений тим, що дициклопентадієн, що в значній кількості міститься в модельній суміші (23,1 і 19,3 % мас. відповідно), при температурі проведення реакцій (353, 323 К) практично не бере участі в реакції олігомеризації. Отже, ненасичені вуглеводні, що

належать до одного гомологічного ряду зі стиреном і входять до складу фракції С₉ проявлятимуть наближену реакційну здатність.

Таблиця 2

**Вихід і фізико-хімічні властивості коолігомерів,
одержаних емульсійною та суспензійною коолігомеризацією модельних сумішей**

Модельна суміш	МС1		МС2	
	ПБ	ПК	ПБ	ПК
Ініціатор				
Вихід олігомеру, % мас.	23,1	19,3	1,0	0,78
Бромне число олігомеру, г Br ₂ /100 г	24,45	44,12	55,1	58,8
Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100 мл	20	20	30	30
Температура розм'якшення, К	354	359	361	356
Конверсія стирену, %	78	65	-	-

До складу фракції С₉, крім ДЦПД, у значній кількості входять його гомологи інден і метиліндени, що за своєю реакційною здатністю є близькими до ДЦПД. На основі досліджень реакції олігомеризації модельної суміші можна спрогнозувати, що присутні у фракції С₉ вищевказані вуглеводні не проявлятимуть реакційної здатності при аналогічних умовах олігомеризації в емульсії і суспензії.

Оскільки олігомеризація в дисперсійних системах забезпечує максимальний вихід коолігомеру до 24 % мас. (у перерахунку на дисперсну фазу), то з метою забезпечення маловідходності процесу одержання олігомерів доцільно проводити додаткову стадію олігомеризації компонентів, які не вступили в реакцію.

Проведено олігомеризацію в розчині компонентів модельних сумішей, які не прореагували у процесах емульсійної та суспензійної олігомеризації. Схему запропонованого двостадійного процесу зображено на рис. 2.

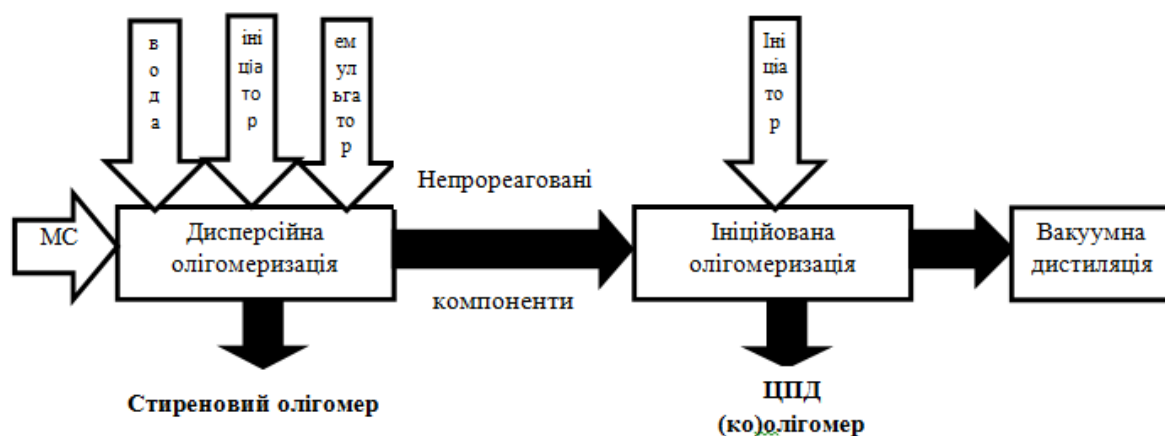


Рис. 2. Схема двостадійного процесу олігомеризації з одержанням стиренового та ЦПД (ко)олігомерів

Сировиною для олігомеризації в розчині є непрореаговані залишки органічної фази модельних сумішей (МС1, МС2) зі стадії емульсійної та суспензійної олігомеризації. Ненасиченість непрореагованих вуглеводнів становить: 39,0 г Br₂/100 г – з МС1 (емульс.), 36,2 г Br₂/100 г – з МС1 (сусп.), 42,0 г Br₂/100 г – з МС2 (емульс.), 41,8 г Br₂/100 г – з МС2 42,0 г Br₂/100 г – з МС2 (емульс.).

Ініційовану олігомеризацію здійснюють в термостатованих гільзах.

Умови ініційованої олігомеризації в розчині:

- температура 453 К;
- концентрація ініціатора гідропероксиду ізопропілбензену (ГПБ) – 1,0 % мас. (в розрахунку на вуглеводневу фракцію);
- тривалість процесу – 6 год.

Вибір вищих температур проведення процесу зумовлений складом залишків модельних сумішей, а саме наявністю значної кількості дициклопентадієну і залишкового стирену з попередньої стадії. Для ініціювання використано гідропероксиду ізопропілбензену з високою температурою термолізу (303 К).

Непрореаговані вуглеводні виділяли, здійснюючи вакуумну дистиляцію. Для одержаних олігомерів визначали вихід, показники кольору, ненасиченість, температуру розм'якшення. Отримані результати наведено в табл. 3.

Таблиця 3

**Вихід і фізико-хімічні властивості коолігомерів,
одержаних коолігомеризацією в розчині вуглеводневих залишків модельних сумішей**

Залишок відповідної модельної суміші	МС1		МС2	
	ГПБ (сусп.)	ГПБ (емульс.)	ГПБ (сусп.)	ГПБ (емульс.)
Вихід олігомеру, % мас.	20,6	21,8	29,4	31,6
Бромне число олігомеру, г Br ₂ /100 г	18,4	14,3	15,0	12,6
Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100 мл	60	60	80...100	80...100
Температура розм'якшення, К	358	357	358	360

Виходи продукту за другою стадією олігомеризації є значно вищими порівняно із емульсійним та суспензійним методами. Також олігомери, одержані ініційованою олігомеризацією, характеризуються низьким показником ненасиченості, проте значно вищим показником кольору за ЙМШ. Колірність олігомеру, одержаного з МС2, до складу якої входить значна частка ДЦПД, є значно вищою за колірність олігомеру, отриманого з МС1, в якій є деяка кількість стирену. Отримані результати вказують на те, що саме олігомеризація ДЦПД визначає показник кольору олігомерів, зокрема його зростання за підвищення температури понад 353 К.

Отже, в результаті реалізації двостадійного способу проведення олігомеризації сумішей, що моделюють склад фракції С₉, сумарний вихід продукту становить 41,1–43,9 % мас. і 30,4–32,3 % мас. для МС1 і МС2, відповідно.

Висновки. На основі емульсійної і дисперсійної олігомеризації сумішей вуглеводнів, що моделюють склад фракції С₉, встановлено, що продукти, одержані дисперсійними методами олігомеризації, містять ланки стирену. При олігомеризації непрореагованих вуглеводнів дисперсійного процесу одержують циклопентадієн-стиренові та циклопентадієнові (ко)олігомери. Олігомеризацією модельних сумішей в дисперсійних системах з подальшою стадією ініційованою олігомеризації в розчині непрореагованих вуглеводнів одержують дві марки олігомерів. Отже, сумарний вихід продукту в дві стадії становить 41,1...43,9 % мас.

1. Мокрий Є. М. Порівняльна оцінка методів одержання нафтополімерних смол / Є. М. Мокрий, Б. О. Дзіняк., І. Є. Никулишин // *Доп. Нац. АН України.* – 1997. – № 5. – С. 153–156.
2. Дзіняк Б. О. Наукові основи і технологія коолігомерів з побічних продуктів піролізу вуглеводнів: автореф. дис. ... д-ра техн. наук.: спец. 05.17.04 / Б. О. Дзіняк // *Нац. ун-т "Львівська політехніка".* – Львів, 2013. – 40 с.
3. Оробчук О. М. Дисперсійна коолігомеризація суміші ненасичених вуглеводнів фракції С₉: автореф. дис. ... канд. техн. наук.: спец. 05.17.04 "Технологія продуктів органічного синтезу" / О. М. Оробчук. – Львів, 2015. – 2015. – 21 с.
4. Фуч У. В. Дослідження емульсійної коолігомеризації фракції С₉ за різних способів стабілізації емульсійної системи / У. В. Фуч, О. М. Оробчук, Р. О. Субтельний, Б. О. Дзіняк // *Науковий вісник НЛТУ України. Технологія та устаткування лісовиробничого комплексу.* – 2015. – Вип. 25.6. – С. 236–242.
5. Ворончак Т. О. Дослідження методів отримання коолігомерів із суміші, що моделює склад фракції С₉ рідких продуктів піролізу дизельного палива / Т. О. Ворончак, І. Є. Никулишин // *Хімія та хімічні технології: Матеріали II Міжнародної конференції молодих вчених ССТ-2011.* – Львів, 2011. – С. 14–17.
6. Фуч У. В. Вивчення впливу природи емульгатора на процес коолігомеризації в емульсії вуглеводневої фракції / У. В. Фуч, Б. О. Дзіняк, Р. О. Субтельний // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий.* – 2015. – № 4/6 (65). – С. 54–57.