

Р. О. Субтельний, Д. Б. Кічура, Б. О. Дзіняк

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів
roman.o.subtelnyi@lpnu.ua

ОЛІГОМЕРИЗАЦІЯ ФРАКЦІЇ С₉, ІНІЦІЙОВАНА N-ЗАМІЩЕНИМИ АРОМАТИЧНИМИ АМІНОПЕРОКСИДАМИ

<https://doi.org/10.23939/ctas2022.02.088>

Досліджено олігомеризацію фракції С₉ рідких побічних продуктів піролізу дизельного палива, ініційовану ароматичними N-заміщеними амінопероксидними ініціаторами. З'ясовано, як впливають на неї термодинамічні параметри розкладу ініціаторів, їх концентрації та температури реакції на вихід і фізико-хімічні характеристики одержаних олігомерів. Вибрано оптимальні технологічні параметри процесу олігомеризації фракції С₉. Визначено орієнтовний вуглеводневий склад продуктів, що являють собою стирен-циклопентадієнові коолігомери.

Ключові слова: олігомер; нафтополімерна смола; амінопероксид; олігомеризація; фракція С₉; ініціатор.

Вступ

Як побічні продукти на етиленових виробництвах одержують значні кількості рідких продуктів піролізу (РПП), що є складною сумішшю різноманітних вуглеводнів: олефінів, ароматичних, циклічних, вінілароматичних тощо [1]. Вуглеводневу фракцію С₉ (423–473 К) отримують унаслідок фракціонування рідких побічних продуктів піролізу дизельного палива та бензину [2, 3].

Фракція С₉ містить ненасичені ароматичні вуглеводні (до 60 % мас.) і використовується для одержання ароматичних вуглеводневих смол (олігомерів), відомих під назвою “нафтополімерні смоли” (НПС). Їх застосовують як плівкоутворювачі у лакофарбових і антикорозійних покриттях [4, 5] та антикорозійних композиціях, для модифікації бітумів [6].

НПС одержували іонною олігомеризацією вуглеводневих фракцій із використанням гомогенних і гетерогенних каталізаторів [7, 8]. Відомими ініціаторами таких процесів є: ацилперокси, гідроперокси, термостабільні алкілперокси, олігоперокси [9], аміноперокси [10] і кремній-органічні перокси [11].

Високотермостабільні пероксидні ініціатори, наприклад гідропероксид ізопропілбензену,

використовують за високих температури (473 К) та тривалості (12 год) олігомеризації [12]. Актуальною проблемою синтезу НПС є пошук нових вискоєфективних ініціаторів, які дадуть змогу зменшити температуру і тривалість процесу.

Нітрогенвмісні перокси і, зокрема, N-заміщені аміноперокси застосовують як низькотемпературні ініціатори полімеризації. Введення в молекулу алкілпероксиду аміногрупи сприяє зниженню термічної стійкості сполуки. Таку закономірність пояснюють участю неподіленої електронної пари атома нітрогену в перерозподілі електронної густини на оксигенах пероксидної групи, внаслідок чого зв'язок стає менш стабільним [10, 13]. У монографії [14] автор детально описує методи полімеризації та поліконденсації хлорорганічних відходів з ненасиченою фракцією С₉–С₁₅ рідких продуктів піролізу дизельного палива на ТОВ “Карпатнафтохім” (м. Калуш, Україна).

Мета роботи полягала у дослідженні впливу концентрації ароматичних N-заміщених амінопероксидів та умов проведення олігомеризації фракції С₉ на вихід та фізико-хімічні властивості НПС.

Матеріали і методи досліджень

Сировиною для синтезу вуглеводневих смол є фракція С9 рідких продуктів піролізу дизельного палива, одержаного на ТОВ “Карпатнафтохім” (м. Калуш, Україна): бромне число – 115 г Br₂/100 г; густина – 915 кг/м³. Поряд з вуглеводнями, не здатними до полімеризації (індан, толуен, триметилбензен тощо), ця фракція містить низку компонентів, здатних до ініційованої олігомеризації, зокрема, стирен – 17,7 %; дициклопентадієн – 15,88 %; вінілтолуєни – 5,23 %; метилстирен – 0,36 %; алілбензен – 1,77 %; метилінден – 1,0 %.

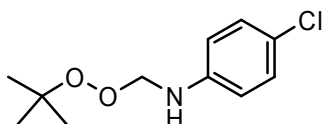
Олігомеризацію ненасичених вуглеводнів фракції С9 здійснювали у металевих термостативних ампулах об’ємом 100 мл. 50 мл сировини (фракції С9 РПП дизельного палива) змішували із розрахованою кількістю ініціатора та завантажували в попередньо продуті інертним газом (аргоном) ампули. Відтак ампули герметично закривали, поміщали в термостат і здійснювали олігомеризацію за досліджуваної температури.

Непрореаговані вуглеводні вилучали, здійснюючи атмосферну дистиляцію (тиск 0,11 МПа, температура 423 К), висококиплячі вуглеводні та рідкі олігомери відділяли, використовуючи вакуумну дистиляцію (тиск – 3 гПа, температура 453 К). У кубі одержували НПС з температурою розм’якшення в діапазоні 347–354 К.

Одержаний після атмосферної та вакуумної дистиляції продукт – НПС аналізували за такими параметрами: температура розм’якшення (метод “кільця і кульки”), показник ненасиченості (бромне число), колір (візуально за йодометричною шкалою), середня молекулярна маса (кріоскопія, розчинник бензен), розчинність в уайт-спіриті. Синтезовані олігомери (НПС) за характеристиками відповідають вимогам ТУ У 6-05743160.020-99 на смолу нафтополімерну лакофарбову синтетичну.

N-заміщені амінопероксидні ініціатори загальної формули C(CH₃)₃-O-O-CH₂-N-R₁R₂ синтезували конденсацією ароматичних амінів із *трет*-бутилпероксиметанолом.

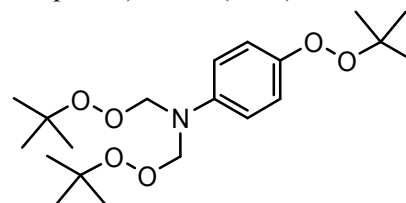
*N*1-(*трет*-бутилпероксиметил)-4-хлоранілін (АП1):



Активний кисень – 6,97 %.

Термоліз відбувається за дві стадії. Стадія 1: 306–386 К, втрата маси – 36,01 %, $k_{ef} = 0,9 \cdot 10^{-2}$; стадія 2: 387–417 К, втрата маси – 17,40 %, $k_{ef} = 3,6 \cdot 10^{-2}$.

*N*1, *N*1-ди(*трет*-бутилпероксиметил)-4-(*трет*-бутилперокси)анілін (АП2):



Активний кисень – 12,45 %.

Термоліз відбувається за дві стадії. Стадія 1: 303–392 К, втрата маси – 48,6 %, $k_{ef} = 0,96 \cdot 10^{-2}$; стадія 2: 393–450 К, втрата маси – 4,40 %, $k_{ef} = 1,2 \cdot 10^{-2}$.

Ініційовану амінопероксидними ініціаторами олігомеризацію досліджували за таких умов:

- температура реакції – 393–493 К;
- тривалість реакції – 360 хв;
- концентрація ініціаторів:
 - (АП1): 0,032 моль/л (0,80 %); 0,064 моль/л (1,161 %); 0,096 моль/л (2,41 %);
 - (АП2): 0,032 моль/л (1,35 %); 0,064 моль/л (2,70 %); 0,096 моль/л (4,041 %).

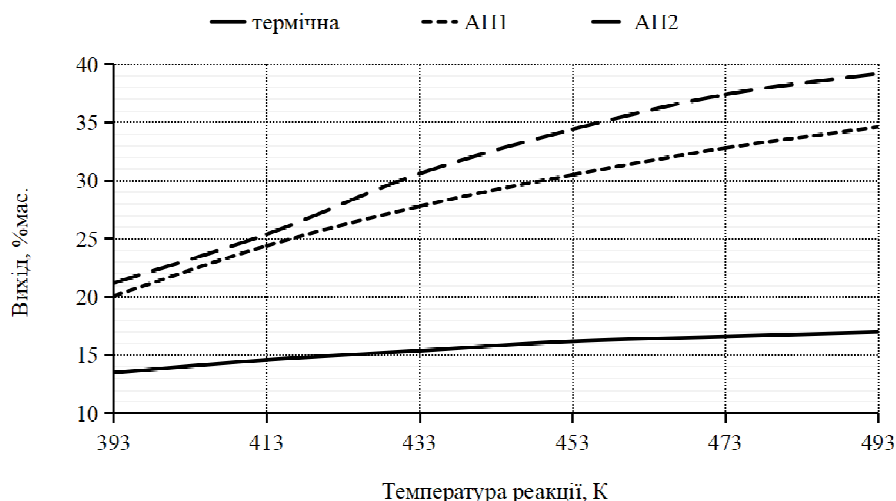
Результати досліджень та їх обговорення

За досліджуваних температур реакції відбуватиметься як термічна, так і ініційована олігомеризація. Для оцінювання впливу ініціаторів на перебіг реакції олігомеризації досліджено термічний процес (без ініціатора).

Використання амінопероксидних ініціаторів дає змогу істотно підвищити вихід НПС у межах усього температурного інтервалу (393–493 К) порівняно з термічною олігомеризацією (див. рис.).

Значення виходу НПС з підвищенням температури для термічної олігомеризації зростає з 13,5 до 17,0 %; із використанням АП1 – з 20, 1 до 34,6 %; із АП2 – від 21,2 до 39,2 %.

Температура істотно впливає на перебіг олігомеризації. Однак стрімка залежність зміни виходу НПС від температури спостерігається лише для ініційованої олігомеризації. Це може пояснюватися тим, що метод термічної олігомеризації за умов реакції не дає змоги ефективно залучити у процес усі смолоутворювальні компоненти фракції.



Залежність виходу олігомерів від температури олігомеризації (тривалість реакції – 360 хв, концентрація ініціаторів – 0,064 моль/л)

Таблиця 1

Експериментальні дані термічної олігомеризації фракції С9

Температура реакції, К	Бромне число, г Br ₂ /100 г	Колір, мг I ₂ /100 мл	Температура розм'якшення, К	Молекулярна маса
393	29,3	30	346	630
413	28,5	30	350	630
433	27,3	30	350	620
453	25,3	40	353	620
473	23,7	40	350	605
493	23,0	40	351	605

Для досягнення максимального виходу НПС (17,0 % мас.) необхідна температура 493 К за тривалості реакції 360 хв. Одержаний за таких умов продукт характеризується невисокою молекулярною масою (605) та показником кольору 40–60 мг I₂/100 мл. НПС, одержані термічною олігомеризацією, порівняно із продуктами, одержаними з використанням амінопероксидів, характеризуються нижчим показником кольору, який погіршується із підвищенням температури до 473–493 К, та нижчою молекулярною масою (600–635).

На вихід олігомеру істотно впливає концентрація ініціатора: збільшення концентрації АП1 з 0,064 до 0,096 моль/л за температури 453 К підвищує вихід на 6,8 % мас. (з 30,5 % мас. за 0,064 моль/л до 37,3 % мас. за 0,096 моль/л).

Підвищення температури процесу від 393 до 453 К позитивно впливає на перебіг олігомеризації. За концентрації ініціатора 0,064 моль/л таке підвищення температури забезпечує зростання виходу на 10,4 і 12,2 %. За рахунок проце-

сів окиснення збільшується показник кольору (з 40 до 60–80 мг I₂/100 мл). За рахунок зростання частки стадії обриву та передачі ланцюга зменшується середня молекулярна маса. Найвище значення молекулярної маси – 735 – одержано за температури 393 К. З підвищенням температури реакції молекулярна маса НПС стабільно зменшується, і за 493 К становить 640–650. Аналогічна залежність спостерігається і у разі використання АП2 (табл. 3).

За практично однакових значень ефективної константи розкладу АП2 дає змогу одержувати олігомери із дещо вищими виходами (від 17,9 до 42,5 % мас.), ніж АП1 (від 15,9 до 39,1 % мас.). Це можна пояснити, зокрема, широким (303–450 К) температурним інтервалом термолізу АП2.

Збільшення концентрації АП2 з 0,064 до 0,096 моль/л за температури 453 К підвищує вихід на 4,6 % мас. (з 34,4 % мас. за 0,064 моль/л до 39,0 % мас. за 0,096 моль/л), і на 4,1 % мас. (з 37,4 % мас. за 0,064 моль/л до 41,5 % мас. за 0,096 моль/л) за температури 473 К.

**Експериментальні дані олігомеризації фракції С9, ініційованої
N1-(трет-бутилпероксиметил)-4-хлораніліном**

Концентрація ініціатора, моль/л	Температура реакції, К	Вихід, % мас.	Бромне число г Br ₂ /100 г	Колір, мг I ₂ /100 мл	Температура розм'якшення, К	Молекулярна маса
0,032	393	15,9	32,81	30	347	735
0,064		20,1	31,40	40	346	730
0,096		24,6	30,02	40	349	725
0,032	413	19,6	31,90	40	349	715
0,064		24,4	30,09	40	348	715
0,096		29,6	28,50	40	350	710
0,032	433	22,7	28,90	40	348	700
0,064		27,8	26,74	40	349	695
0,096		34,0	25,01	60	352	695
0,032	453	25,6	24,6	40	351	685
0,064		30,5	23,28	60	348	685
0,096		37,3	21,6	60	349	680
0,032	473	28,2	22,00	40	348	670
0,064		32,8	20,84	60	347	665
0,096		38,5	19,53	60	349	660
0,032	493	29,9	20,84	80	349	650
0,064		34,6	19,7	80	350	645
0,096		39,1	18,91	80	351	640

**Експериментальні дані олігомеризації фракції С9, ініційованої
N1,N1-ди(трет-бутилпероксиметил)-4-(трет-бутилперокси)аніліном**

Концентрація ініціатора, моль/л	Температура реакції, К	Вихід, % мас.	Бромне число г Br ₂ /100 г	Колір, мг I ₂ /100 мл	Температура розм'якшення, К	Молекулярна маса
0,032	393	17,9	26,28	40	348	750
0,064		21,2	25,31	40	349	745
0,096		24,6	24,48	40	349	745
0,032	413	21,5	26,00	40	346	740
0,064		25,4	25,15	60	348	735
0,096		29,9	24,1	60	347	730
0,032	433	25,9	25,2	60	350	730
0,064		30,6	24,15	60	351	725
0,096		34,8	22,90	60	349	725
0,032	453	29,7	23,97	60	343	720
0,064		34,4	22,34	60	348	720
0,096		39,0	21,08	60	343	715
0,032	473	33,0	21,90	60	347	720
0,064		37,4	20,20	60	344	705
0,096		41,5	19,06	80	345	685
0,032	493	36,0	20,4	80	343	670
0,064		39,2	18,98	80	351	655
0,096		42,5	18,14	80	343	635

Орієнтовний склад олігомерів

Компонент	АП1	АП2
Стирен, %	39,59	36,93
Циклопентадієн, %	34,09	31,75
Алілбензен, %	1,97	1,99
о, м, п-вінілтолуєни, %	7,81	7,54
Метилстирени, %	0,51	0,51
Індєн, %	4,61	4,36
Неїнд. вуглеводні, %	11,42	16,92

Зростання температури реакції позитивно впливає на перебіг реакції, зокрема, збільшується вихід НПС, але погіршуються фізико-хімічні властивості синтезованих смол. Зниження бромного числа вказує на витрату ненасичених зв'язків у реакційній масі. Закономірно погіршується колір, зменшення молекулярної маси характерне для процесів радикальної олігомеризації.

Підвищення концентрації амінопероксидів забезпечує зростання виходу НПС, але негативно впливає на молекулярну масу смоли. Порівняно невисоку молекулярну масу (605–750) одержаних НПС можна пояснити тим, що АП беруть участь у стадії передачі ланцюга. Така властивість пероксидів пов'язана із будовою і реакційною здатністю самих молекул, а також реакційною здатністю полімерних радикалів. Передача ланцюга відбувається через відщеплення атома водню метиленового моста [15].

За даними хроматографічного аналізу вихідної фракції С9 та отриманих дистилатів розраховано конверсію смолоутворювальних вуглеводнів та встановлено приблизний склад одержаних НПС, які є здебільшого стирен-циклопентадієновими коолігомерами (див. табл. 4).

Висновки

За результатами досліджень олігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції С9 РПП дизельного палива, з використанням як ініціаторів N-заміщених амінопероксидів, встановлено основні закономірності реакції, вивчено вплив чинників на вихід, фізико-хімічні показники НПС та вибрано оптимальні умови реакції. Під час ініціювання N1-(*трет*-бутилпероксиметил)-4-хлораніліном температура реакції становить 453 К, концентрація ініціатора 0,096 моль/л. За таких умов вихід НПС 37,3 %. У разі застосування

N1,N1-ди(*трет*-бутилпероксиметил)-4-(*трет*-бутилперокси)аніліну – температура реакції 473 К, концентрація ініціатора 0,096 моль/л. За таких умов вихід НПС становить 41,5 %.

References

1. Zongyan, F. (2006). Application and Production of C9 Petroleum Resin [J]. *Petrochemical Industry Technology*, 1.
2. Zohuriaan-Mehr, M. J., & Omidian, H. (2000). Petroleum Resins: An Overview. *Journal of Macromolecular Science*, Part C, 40(1), 23–49.
3. Бондалетов, В., Бондалетова, Л., & Нгуєн, В. (2015). Использование жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья в синтезе нефтеполимерных смол. *Успехи современного естествознания*, 1–7, 1130–1133.
4. Mildenberg, R., Zander, M., & Collin, G. (2008). Hydrocarbon resins. John Wiley & Sons.
5. Rahmatpour, A., & Ghasemi Meymandi, M. (2021). Large-Scale Production of C9 Aromatic Hydrocarbon Resin from the Cracked-Petroleum-Derived C9 Fraction: Chemistry, Scalability and Techno-economic Analysis. *Organic Process Research & Development*, 25(1), 120–135.
6. Grynyshyn, O., Bratychak, M., Krynytskiy V., & Donchak, V. (2008). Petroleum resins for bitumens modification. *Chemistry & Chemical Technology*, 2(1), 47–53.
7. Gnativ, Z., Nylukyshyn, I., Pikh, Z., Voronchak, T., & Rypka, A. (2014). Catalytic cooligomerization of styrene and dicyclopentadiene: yield and properties dependence on reaction mixture composition.
8. Yang, J., Cao, Z., & Qi, Y. (2014). Polymerization of C9 fraction from ethylene cracking catalyzed by Al³⁺-loaded styrenic cation exchange resin. *Asian Journal of Chemistry*, 26(19).
9. Курташ, Ю. А., Кочубей, В. В., Субтельний, Р. О., & Дзіняк, Б. О. (2009). Одержання НПС з використанням олігопероксидів. *Вопросы химии и химической технологии*, 4, 114–118.

10. Субтельний, Р. О., Дзіняк, Б. О., & Кочубей, В. В. (2004). Одержання ароматичних нафтополімерних смол у присутності амінопероксидних ініціаторів.

11. Дзіняк, Б. О., & Магорівська, Г. Я. (2003). Ініційована макропероксисиланами олігомеризація фракції С9 піролізу дизельного палива. *Вопросы химии и химической технологии*, 1, 76–80.

12. Думский, С. Ю., Бутов, Г. М., Беляков, М. Е., & Но, Б. И. (1996). Новая светлая нефтеполимерная смола-заменитель растительных масел и безотходная технология ее получения. *Лакокрасочные материалы и их применение*, (2–3), 6–9.

13. Бутылина, Н. А., Дибривный, В. Н., & Кочубей, В. В. (2003). Физико-химические свойства трет-бутилперекиси диэтиламинометана и трет-бутилперекисипиперидилметана, 40–42.

14. Курта, С. А. (2009). Хімія і технологія хлорорганічних сполук.

15. Туровський, А. А., & Дзумудзей, М. В. (1973). Про кінетику передачі ланцюга через азотвмісні перекиси з трет-бутильним радикалом при полімеризації стиrolу в масі. *Доповіді НАН України*, 5, 1106–1108.

R. O. Subtelnyi, D. B. Kichura, B. O. Dzinyak

Lviv Polytechnic National University,
Department of Organic Products Technology
roman.o.subtelnyi@lpnu.ua

C9 FRACTION OLIGOMERIZATION INITIATED BY N-SUBSTITUTED AROMATIC AMINOPEROXIDES

The production of oligomers (petroleum polymer resins) by oligomerization of the C9 fraction of liquid by-products of diesel fuel pyrolysis initiated by aromatic N-substituted aminoperoxide initiators was studied. The nature of the influence of thermodynamic parameters of initiator decomposition, their concentration and reaction temperature on yield and physicochemical characteristics of the obtained oligomers are clarified. The optimal technological parameters of the C9 fraction oligomerization process are selected. The approximate hydrocarbon composition of products representing styrene-cyclopentadiene cooligomers has been determined.

Key words: oligomer; petroleum resin; aminoperoxide; oligomerization; C9 fraction; initiator.