

Р. О. Субтельний, Є. В. Журавський, О. М. Оробчук, Б. О. Дзіняк

Національний університет “Львівська політехніка”,

кафедра технології органічних продуктів

roman.o.subtelnyi@lpnu.ua

ОЛІГОМЕРИЗАЦІЯ ФРАКЦІЇ С₉ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ 2-(ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИМЕТИЛАМІНО)АЦЕТАТНОЇ КИСЛОТИ

<https://doi.org/10.23939/ctas2023.01.054>

Досліджено олігомеризацію у розчині та суспензійну олігомеризацію фракції С₉ рідких побічних продуктів піролізу дизельного палива ініційовану 2-(трет-бутилпероксиметиламіно)ацетатною кислотою. З'ясовано тип впливу методу проведення олігомеризації, концентрації ініціатора, температури і тривалості реакції на вихід і фізико-хімічні характеристики одержаних олігомерів. Вибрано оптимальні технологічні параметри процесу олігомеризації фракції С₉. Порівняно особливості перебігу суспензійної олігомеризації та олігомеризації в розчині фракції С₉.

Ключові слова: олігомери; вуглеводнева смола; амінопероксид; олігомеризація; суспензія; фракція С₉; ініціатор.

Вступ

Побічними продуктами етиленових виробництв є рідкі продукти піролізу (РПП), що є складною сумішшю різноманітних аліфатичних, циклічних, ароматичних, вінілароматичних та інших вуглеводнів [1, 2]. При фракціонування РПП одержується, зокрема, фракція С₉ (423–473 К) [3, 4]. Фракція С₉ містить значну кількість вінілароматичних вуглеводнів (близько 60 % мас) і може використовуватися для синтезу олігомерів відомих під назвою нафтополімерні смоли (НПС). НПС застосовуються як дешеві синтетичні заміники продуктів природного походження (рослинні олії, каніфоль, альбумін), феноло-формальдегідних та інден-кумаронових смол, у лакофарбових і антикорозійних покриттях [5] та антикорозійних композиціях, для модифікації бітумів [6]. Кваліфіковане використання РПП, і зокрема фракції С₉, є необхідною умовою для забезпечення рентабельності та безвідходності нафтохімічного виробництва. Оскільки, вирішує питання утилізації побічних продуктів і забезпечує одержання аналогів дорогих синтетичних природних продуктів.

Олігомери одержують катіонною олігомеризацією у розчині вуглеводневих фракцій з використанням гомогенних і гетерогенних каталізаторів [7, 8]. Як ініціатори вільно-радикальної олігомеризації можуть використовуватися ацилпе-

роксиди, гідропероксиди, термостабільні алкілпероксиди, олігопероксиди, кремній-органічні пероксиди [9, 10]. Існуючі технології синтезу олігомерів на основі вуглеводневої фракції С₉ мають ряд суттєвих недоліків: висока температура (453–493 К) і тривалість процесу (6–12 год) – для ініційованого і термічного методів; необхідність додаткової стадії відмивання каталізатора та високий показник кольору олігомерів – для каталітичного методу. Складним і енергозатратним є виділення цільового продукту із розчину вуглеводнів.

Актуальним є застосування низькотемпературних методів синтезу та пошук нових високоефективних ініціаторів, використання яких дозволить знизити енергозатрати.

Для подолання проблеми значної енергемності виробництва та високого показника кольору вуглеводневих смол запропоновано метод низькотемпературної (313–353 К) суспензійної олігомеризації [11, 12]. Вуглеводневі смоли, одержані шляхом суспензійної олігомеризації фракції С₉, характеризуються вузьким діапазоном молекулярно-масового розподілу і низьким показником кольору (світлі олігомери), за іншими своїми властивостями олігомери співставимі із продуктами отриманими іншими методами [12]. Низькотемпературна суспензійна олігомеризація

суміші вуглеводнів диспергованих у водному середовищі дає можливість знизити температуру і тривалість процесу у порівнянні з промисловими методами.

Обґрунтованим є використання у суспензійній олігомеризації низькотемпературних нітрогенвмісних пероксидів, зокрема амінопероксидів. Термічна стійкість яких знижується за рахунок введення аміногрупи у молекулу алкілпероксиду. Зменшення пероксидного стабільності зв'язку пояснюється участю неподіленої електронної пари атому нітрогену у перерозподілі електронної густини на атомах кисню пероксидної групи [13–15].

Мета статті – дослідження впливу складу реакційної суміші та умов проведення олігомеризації фракції С9 на вихід та фізико-хімічні властивості вуглеводневих смол.

Матеріали і методи досліджень

Вуглеводневі смоли одержували на основі фракції С9 рідких продуктів піролізу дизельного палива, одержаного на ТОВ “Карпатнафтохім” (м. Калуш, Україна): бромне число – 115 г Br₂/100 г; густина – 915 кг/м³. Фракція містить як вуглеводні, нездатні вступати у радикальну олігомеризацію (індан, толуен, триметилбензен і т. д.), так і 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 %.

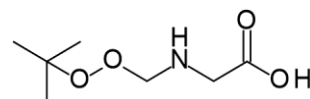
Олігомеризацію у розчині вуглеводнів фракції С9 здійснювали у металевих термостатових ампулах об'ємом 100 мл, у які завантажували фракцію С9 та ініціатор ініціатора. Відтак, ампули продували аргоном, герметично закривали, поміщали в термостат, і проводили олігомеризацію при досліджуваній температурі. 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). При цьому в кубі одержувалась НПС із температурою розм'якшення в діапазоні 347–354 К.

Склад реакційної суміші суспензійної олігомеризації: дисперсна фаза – фракція С9, дисперсійне середовище – вода, ініціатор (розчинний у дисперсійній фазі) – 2-(трет-бутилпероксиметил-

аміно)ацетатна кислота, стабілізатор суспензії – полівініловий спирт. Суспензійну олігомеризацію проводили у трьохгорлій колбі оснащеної роторною мішалкою. Після завантаження реагенти інтенсивно перемішували за допомогою роторної мішалки (інтенсивність перемішування – Re = 10120) і одночасно нагрівали до заданої температури. Після завершення реакції і часткового розшарування реакційну суміш розділяли у ділильній лійці на водну та органічну фази. Органічний шар центрифугували (4000 об/хв) та відділяли олігомер. Отриманий олігомер досушували у сушильній шафі (323 К). Рідка фаза, одержана після центрифугування, містила залишки води та олігомеризат (розчин олігомеру у незаполімеризованих вуглеводнях фракції). Суміш розділяли, здійснюючи атмосферну та вакуумну дистиляції олігомеризату. Олігомери після центрифугування та дистиляції об'єднували та розраховували вихід.

Одержані вуглеводневі смоли аналізували за наступними 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.

Як амінопероксидний ініціатор олігомеризації вуглеводневої фракції С9 використовували 2-(трет-бутилпероксиметиламіно)ацетатну кислоту з показником активного кисню – 9,03 %:



На основі досліджень термогравиметрії і диференційно-термічного аналізу встановлено кінетичні параметри термолізу амінопероксиду. Термоліз відбувається у 2 стадії. Стадія 1: 322 – 371 К, втрата маси – 40,75 %, $k_{ef} = 1,0 \cdot 10^{-2}$, енергія активації – 64 кДж/моль; стадія 2: 372 – 428 К, втрата маси – 30,75 %, $k_{ef} = 2,6 \cdot 10^{-2}$, енергія активації – 62 кДж/моль.

Ініційовану олігомеризацію в розчині фракції С9 досліджували за таких умов: температура реакції – 393 – 493 К; тривалість реакції – 240 – 480 хв; концентрація ініціатора (у перерахунку на фракцію С9) – 0,032 – 0,096 моль/л.

Суспензійну олігомеризацію проводили при попередньо встановлених оптимальних зна-

ченнях інтенсивності перемішування та об'ємного співвідношення дисперсна фаза – дисперсійне середовище, за таких умов: температура реакції 313–353 К; тривалість реакції – 30–240 хв; концентрація ініціаторів 0,03 – 0,096 моль/л; об'ємне співвідношення [фракція С9]:[вода] = [1:3]; інтенсивність перемішування $Re = 10120$; стабілізатор – полівініловий спирт (0,2 %).

Для оцінки впливу ініціатору на перебіг реакції олігомеризації досліджено термічний (без ініціатора) процес олігомеризації у розчині фракції С9.

Результати досліджень та їх обговорення

Використання амінопероксидного ініціатора дозволяє суттєво підвищити вихід вуглеводневих смол у порівнянні з термічною олігомеризацією в межах усього температурного інтервалу (393 – 493 К) (рис. 1).

При олігомеризації у розчині фракції С9 значення виходу олігомерів із підвищенням температури для термічної олігомеризації зростає з 13,5 до 17,0 %; при використанні амінопероксиду 0,032 моль/л із 14,5 до 19,0 %; 0,064 моль/л із 16,1 до 21,1 %, 0,096 моль/л – із 17,6 до 23,4 %.

Для досягнення максимального виходу олігомеру (17,0 % мас) при олігомеризації без ініціатора необхідна температура 493 К при тривалості реакції 360 хв. Одержаний за таких умов олігомер характеризується невисокою молекулярною масою 600 та показником кольору 40 – 80 мг $I_2/100$ мл.

Використання суспензійної олігомеризації дозволяє знизити температуру реакції та скоротити час реакції. Так, при концентрації амінопероксиду 0,096 моль/л у випадку суспензійної олігомеризації вихід 20,2 % досягається за температури 353 К і тривалості 180 хв. У випадку олігомеризації у розчині фракції С9 олігомер з виходом 20,8 % одержується при температурі 433 К та при вдвічі тривалішій олігомеризації (360 хв).

При олігомеризації у розчині фракції та суспензії підвищення концентрації амінопероксиду з 0,032 до 0,064 моль/л забезпечує приріст виходу 2,4–3,5 %

Залежність характеристик вуглеводневих смол від температури реакції і концентрації амінопероксиду наведено у табл. 1.

Олігомери, одержані термічною олігомеризацією (без ініціатора), у порівнянні із олігомерами одержаними з використанням амінопероксидів, характеризуються нижчим показником кольору, який погіршується при підвищенні температури до 473 К, та нижчою молекулярною масою (645 – 600).

Зниження бромного числа олігомерів вказує на витрату ненасичених зв'язків у реакційній масі і корелює із зростанням їх виходу: (– 0,91) для олігомеризації в розчині фракції С9 і (– 0,87) для суспензійної олігомеризації. Показник кольору продуктів суспензійної олігомеризації у досліджуваних інтервалах змінюється незначно і становить 20 – 30 мг $I_2/100$ мл.

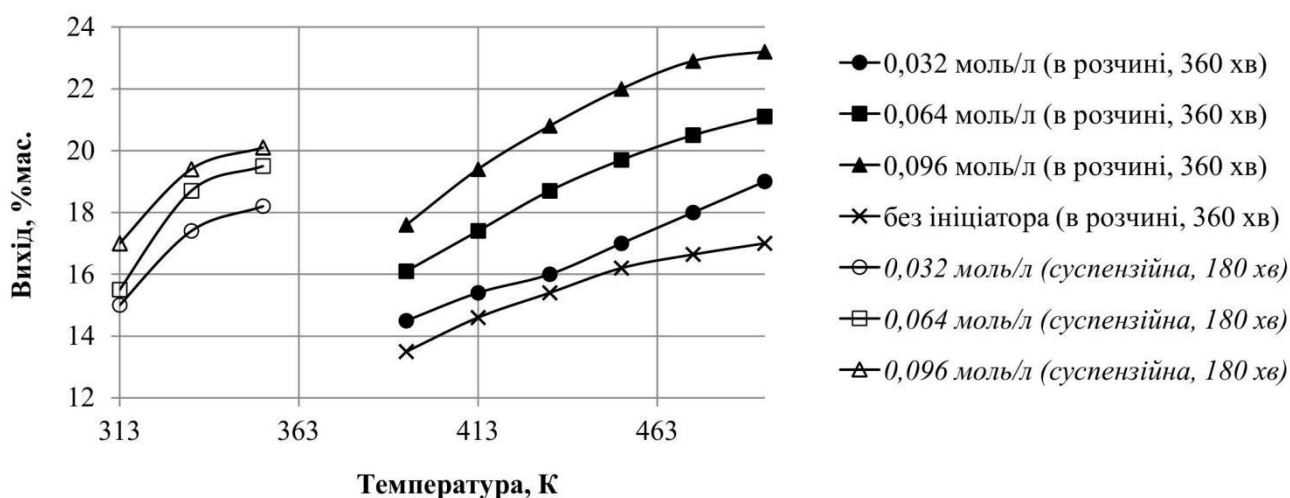


Рис. 1. Залежність виходу олігомерів від температури олігомеризації (концентрація ініціатора – 0,064 моль/л)

Залежність характеристик олігомерів від температури реакції і концентрації ініціатора

Температура, К	Концентрація ініціатора, моль/л	Бромне число, гBr ₂ /100 г	Молекулярна маса (кріоскопія)	Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100 мл
<i>Суспензійна олігомеризація (тривалість олігомеризації – 180 хв)</i>				
313	0,032	36,3	515	10
	0,064	33,4	510	20
	0,096	32,3	510	20
333	0,032	32,2	515	20
	0,064	34,8	505	20
	0,096	34,3	510	20
353	0,032	35,4	520	20
	0,064	34,0	515	20–30
	0,096	33,8	515	30
<i>Олігомеризація в розчині фракції С9 (тривалість олігомеризації – 360 хв)</i>				
393	—	37,9	630	30
	0,032	36,4	640	30
	0,064	35,1	630	40
	0,096	34,1	635	40
413	—	36,5	630	30
	0,032	35,0	630	40
	0,064	33,9	630	40
	0,096	32,7	625	40
433	—	35,3	620	30
	0,032	33,5	630	40
	0,064	32,5	620	40–60
	0,096	31,5	620	40–60
453	—	34,3	620	40
	0,032	32,3	620	40
	0,064	31,4	615	40
	0,096	30,6	610	40–60
473	—	28,7	605	40
	0,032	33,5	610	60
	0,064	30,7	610	60
	0,096	29,8	605	60
493	—	31,9	605	40
	0,032	30,7	605	60
	0,064	30,1	605	60–80
	0,096	29,4	600	80

Підвищення концентрації амінопероксиду сприяє підвищенню зростання виходу НПС, але негативно впливає на молекулярну масу смоли. Відносно невисоку молекулярну масу 605–640 при олігомеризації у розчині та 505–520 при суспензійній олігомеризації можна пояснити тим, що амінопероксидний ініціатор приймає участь у стадії передачі ланцюга. Це пов'язано з будовою і реакційною здатністю самих молекул та реакційною здатністю полімерних радикалів. Передача ланцюга відбувається через відщеплення атома гідрогену метиленового мосту [15].

На рис. 2 представлено графічну залежність виходу олігомерів від тривалості олігомеризації. Суспензійна олігомеризація характеризується стрімким приростом виходу продукту (15,0 %) впродовж перших 90 хв синтезу. При подальшому проведенні процесу знижується приріст виходу олігомерів. Так, продовження реакції від 60 до 90 хв збільшує вихід на 2,1 %, а від 90 до 120 хв – на 1,7 %. Збільшення тривалості суспензійної олігомеризації вище 180 хв є недоцільним, оскільки не супроводжується зміною виходу та бромного числа олігомерів.

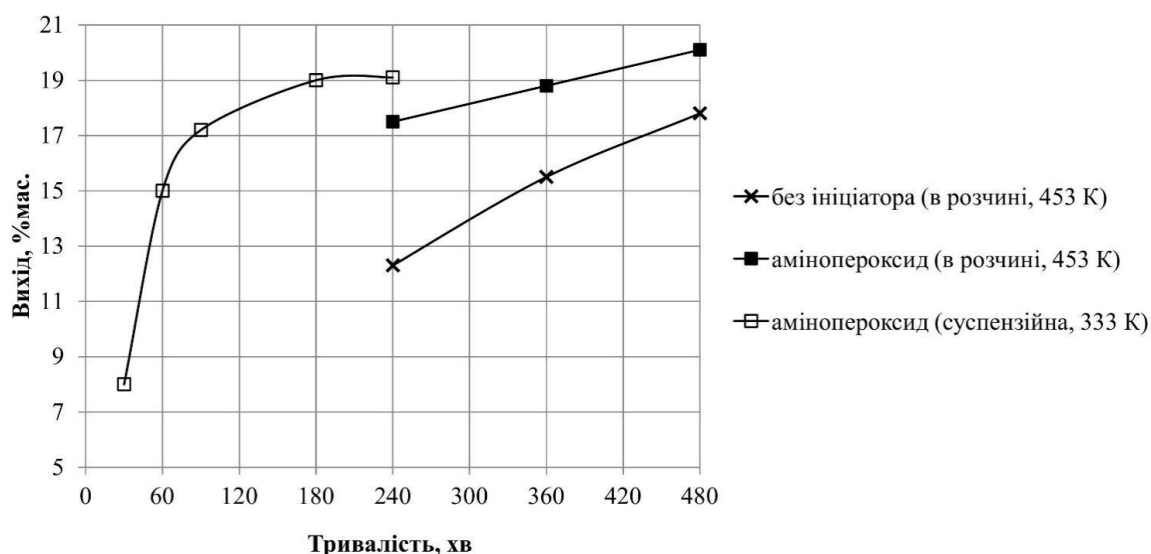


Рис. 2. Залежність виходу олігомерів від тривалості олігомеризації (концентрація ініціатора – 0,064 моль/л)

Таблиця 2

Залежність характеристик вуглеводневих смол від тривалості олігомеризації (концентрація амінопероксиду – 0,064 моль/л)

Найменування показника	Олігомеризація в розчині фракції С9 (Температура – 433 К)		Суспензійна олігомеризація (Температура – 333 К)
	без ініціатора	ініційована	
	240 хв		60 хв
Бромне число, гBr ₂ /100 г	36,8	33,8	35,2
Молекулярна маса (кріоскопія)	615	620	510
Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100 мл	30	40	20
	360 хв		180 хв
Бромне число, гBr ₂ /100 г	35,3	32,5	34,8
Молекулярна маса (кріоскопія)	620	630	505
Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100 мл	30	60	20
	480 хв		240 хв
Бромне число, гBr ₂ /100 г	32,3	31,2	34,8
Молекулярна маса (кріоскопія)	620	630	515
Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100 мл	30	80	20

Олігомер із виходом 19,1 % при однаковій концентрації ініціатора одержується суспензійною олігомеризацією впродовж 180 хв при 333 К, олігомеризацію в розчині при 453 К за 360 хв.

Тривалість має менш значний вплив на перебіг олігомеризації ніж температура процесу та концентрація ініціатора. Продовження часу олігомеризації викликає в усіх випадках зростання виходу олігомерів і незначне підвищення молекулярної маси, однак супроводжується підвищенням показника кольору з 40 до 80 мг I₂/100 мл для олігомеризації у розчині.

За оптимальних умов суспензійної олігомеризації – температура реакції – 333 К, тривалість реакції – 180 хв, концентрація ініціатора 0,064 моль/л – одержується світла вуглеводнева смола з показником кольору 20 мг I₂/100 мл та виходом становить 19,1 %.

Висновки

За результатами проведених досліджень олігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції С9, із використанням амінопероксидного ініціатора 2-(трет-бутилпероксиметиламіно)ацетатної

кислоти, встановлено основні закономірності реакції, вивчено вплив чинників на вихід фізико-хімічних показників олігомерів та вибрано оптимальні умови реакції. Підтверджено, що використання низькотемпературної суспензійної олігомеризації дозволяє знизити температуру і тривалість олігомеризації, у порівнянні із ініційованою олігомеризацією у розчині. Синтезовані продукти за своїми характеристиками відповідають вимогам ТУ У 6-05743160.020-99 на смолу нафтополімерну лакофарбову синтетичну.

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. <https://doi.org/10.1081/MC-100100577>.
3. Mildenberg, R., Zander, M., Collin, G. (2008). *Hydrocarbon resins*. John Wiley & Sons.
4. Kurta, S. A. (2009). *Khimiia i tekhnolohiia khlororhanichnykh spoluk*.
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. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.0c00474>.
6. Grynyshyn, O., Bratychak, M., Krynytskiy V., Donchak, V. (2008). Petroleum resins for bitumens modification. *Chemistry & Chemical Technology*, 2(1), 47–53.
7. 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). DOI: 10.14233/ajchem.2014.17387.
8. 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.
9. Kurtash, Yu. A., Kochubei, V. V., Subtelnyi, R. O., Dziniak, B. O. (2009). Oderzhannia NPS z vykorystanniam olihoperoksydiv. *Voprosy khymyy u khymycheskoi tekhnolohyy*, 4, 114–118.
10. Dziniak, B. O., Mahorivska, H. Ya. (2003). Initsiiovana makroperoksyylanamy olihomeryzatsiia fraktsii S9 pirolizu dyzelnoho palyva. *Voprosy khymyy u khymycheskoi tekhnolohyy*, 1, 76–80.
11. Orobchuk, O. M., Fuch, U. V., Subtelnyi, R. O., Dziniak, B. O. (2014). Optymizatsiia protsesu dyspersiinoi koolihomeryzatsii fraktsii C9 shliakhom pobudovy matematychnoi modeli. *Visnyk Natsionalnoho universytetu "Lvivska politekhnika"*. *Khimiia, tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannia*, (787), 153–157.
12. Orobchuk, O. M., Subtelnyi, R. O., Dziniak, B. O. (2014). Vyvchennia vplyvu dozuvannia initsiatora na protses suspenziinoi koolihomeryzatsii vuhlevodnevoi fraktsii. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4(6(70)), Art. 6(70). <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2014.26236>.
13. Dzumedzei, M. V., Kucher, R. V., Turovskiy, A. A., Koshovskiy, B. I. (1971). Doslidzhennia kinetyky termichnoho rozpadu azotumisnykh perekysnykh spoluk z tret-alkilnym radykalom. *Ukraynyskiy khymycheskyi zhurnal*, 39, 1142–1145.
14. Butylina, N. A., Dybryvnyi, V. N., Kochubei, V. V. (2003). Fyzyko-khymycheskye svoistva tret-butylperekysy-dyetylamynometana y tret-butylperekysypyperydylmetana, 40–42.
15. Subtelnyy, R., Zhuravskiy, Y., Kichura, D., Dzinyak, B. (2022). Oligomerization of S9 hydrocarbon fraction initiated by amino peroxides with cyclic substitute. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3(6–117), 23–31. Scopus. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.259892>.
16. Turovskiy, A. A., Dzumudzei, M. V. (1973). Pro kinetyku peredachi lantsiuha cherez azotvmisni perekysy z tret-butylnym radykalom pry polimeryzatsii styrolu v masi. *Dopovidi NAN Ukrainy*, 5, 1106–1108.

R. O. Subtelnyi, Y. V. Zhuravskiy, O. M. Orobchuk, B. O. Dzinyak

Lviv Polytechnic National University,
Department of Organic Products Technology

C9 FRACTION OLIGOMERIZATION WITH THE USE 2-(TERT-BUTYLPEROXYMETHYLAMINO)ACETIC ACID

The oligomerization in solution and suspension oligomerization of the fraction C9 of liquid by-products of pyrolysis of diesel fuel is initiated by 2-(third-butylperoxymethylamino) acetate acid have been studied. The nature of the effect of oligomerization, the concentration of the initiator, the temperature and duration of the reaction to the output and the physicochemical characteristics of the obtained oligomers were clarified. The optimal technological parameters of the process of oligomerization of the fraction C9 were selected. Relatively peculiarities of the course of suspension oligomerization and oligomerization in the solution of the fraction C9.

Key words: oligomer; hydrocarbon resin; amino peroxide4 oligomerization, suspension; C9 fraction; initiator.