

ТЕХНОЛОГІЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН. ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ НАФТИ ТА ГАЗУ

Б. О. Дзіняк, О. Б. Федотова

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

ВИКОРИСТАННЯ ОЛІГОМЕРІВ НА ОСНОВІ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ ВИРОБНИЦТВА ЕТЕНУ В ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛАХ

<https://doi.org/10.23939/ctas2024.01.060>

Наведено результати дослідження використання олігомерів, одержаних ініційованою ди-трет-бутилпероксидом олігомеризацією вуглеводневих фракцій C_5 та C_9 рідких побічних продуктів виробництва етену піролізом нафтової сировини, як синтетичних замінників олії у виробництві лакофарбових матеріалів, зокрема оліфи Оксоль. Встановлено, що використання у складі оліфи 54,5 % мас. 60 % розчину олігомеру в уайт-спіриті дає змогу одержати продукт, який за показниками відповідає вимогам ТУ У 20.3-37168270-044:2017 “Оліфа Оксоль (марка ПВ)”. Завдяки цьому можна зберегти великі кількості харчових олій, які використовують для технічних цілей у лакофарбовій промисловості України.

Ключові слова: фракція C_5 ; фракція C_9 ; олігомеризація; пероксид; смола; лакофарбові матеріали.

Вступ

Виробництво нижчих олефінів піролізом нафтової сировини супроводжується одержанням, разом із цільовими продуктами (етен, пропен), великої кількості побічних продуктів. Їх вихід, залежно від складу сировини та режиму піролізу, коливається у межах 25–30 % мас. Зокрема, на установці ЕП-250 (ТОВ “Карпатнафтохім”) отримують за рік близько 20 тис. т фракції C_5 та 70 тис. т фракції C_9 , які містять реакційноздатні ненасичені сполуки – стирен, ізопрен, циклопентадієн, інден та їх похідні. Одним зі способів використання побічних продуктів виробництва етену є одержання на основі фракцій C_5 та C_9 рідких продуктів піролізу нафтової сировини – олігомерів, відомих як нафтополімерні смоли, які використовують у багатьох галузях промисловості як синтетичні замінники продуктів природного походження: каніфолі, альбуміну, олії тощо, а також для зменшення витрат дефіцитних інден-кумаронових, алкідних, фенол-формальдегідних, карбамідо-формальдегідних смол тощо [1].

Особливо актуальне їх використання як замінників харчової сировини, що застосовується для технічних цілей. Тільки у виробництві лакофарбових матеріалів сьогодні в світі використовують сотні тисяч тонн олії. І хоча виробництво олії у світі останніми роками неспинно зростає, водночас простежується тенденція до збільшення обсягу її споживання. Експерти USDA прогнозують світове виробництво соняшникової олії в сезоні 2023/2024 р. на рівні 22,03 млн т, що перевищить її виробництво – 21,5 млн т у сезоні 2022/2023 р. [2]. Але темпи збільшення обсягу споживання олії випереджають темпи збільшення її виробництва. За оцінками експертів statista.com та IndexBox, споживання соняшникової олії у світі за останні п’ять років зросло майже в 1,35 разу і становило у 2020 р. більше ніж 19,0 млн т [3]. Річне споживання олії на внутрішньому ринку України оцінюють в 600 тис. т, з яких понад 100 тис. т використовує промисловість.

Тому актуальна проблема розроблення технології одержання синтетичних замінників

олії для зменшення її витрат на технічні цілі, зокрема у виробництві лакофарбових матеріалів.

Відомо, що олігомери, одержані на основі окремих фракцій рідких продуктів піролізу нафтової сировини, використовують у лакофарбових матеріалах як плівкоутворювачі, що швидко висихають та утворюють водо- та хімічно-стійкі покриття із високою твердістю [4]. Але через невисоку еластичність до них додають різноманітні пластифікатори (олії, парафіни, естери, каучуки тощо). Такі композиції завдяки сумісності компонентів, еластичності, міцності, водо- та хімічності покриттів застосовують доволі широко. Зокрема на основі окисованої олії та модифікованої нафтополімерної смоли одержують оліфу, яка характеризується швидким висиханням та підвищеною міцністю плівки [5]. Нафтополімерну смолу використовують як добавку до алкідних смол у виробництві лаку для підвищення водо- і хімічної стійкості, швидкості висихання, твердості та блиску покриття дерев'яних, металевих та інших пористих поверхонь [6]. Нафтополімерну смолу використовують також у композиціях з епоксидною смолою ЕД-20, які забезпечують високу стабільність захисних покриттів металу в корозійноактивних середовищах [7]. **Мета дослідження** – визначити можливість використання олігомерів, одержаних із вуглеводневих фракцій C_5 і C_9 рідких побічних продуктів піролізу виробництва етену, для одержання лакофарбових матеріалів.

Матеріали та методи досліджень

Як сировину для одержання олігомерів використано вуглеводневі фракції C_5 і C_9 рідких побічних продуктів піролізу дизельного палива (установка ЕП-250 ТОВ “Карпатнафтохім”, м. Калуш Івано-Франківської обл.).

Як ініціатор олігомеризації використано ди-трет-бутилпероксид (Trigonox В) фірми “Akzo Nobel” (Нідерланди), із вмістом основного продукту не менше ніж 99 % та такими показниками: молекулярна маса 146,2, густина $d_4^{20} = 0,8$, масова частка активного кисню 10,94 %, температура кипіння 382 К.

Олігомеризацію вуглеводневих фракцій C_5 і C_9 здійснювали у термостатованих ампулах з нержавіючої сталі (марка Х18Н9Т) об'ємом 100 см^3 у середовищі аргону. Для реакції вико-

ристовували розраховану кількість ініціатора за заданої температури, яку контролювали за допомогою контактного термометра, приєднаного до блока керування. Після завершення реакції вуглеводні, які не прореагували, та низькокиплячі рідкі олігомери вилучали дистиляцією олігомеризату, яку здійснювали в круглдонній колбі в два етапи: спочатку за атмосферного тиску до температури 463 К, відтак за залишкового тиску 300 Па до температури 473 К. Дистиляцію виконували в атмосфері аргону, який барботували через капіляр. Температуру процесу контролювали за допомогою ртутного термометра. Після дистиляції в кубі одержували олігомер, вихід якого розраховували за відношенням маси отриманого олігомеру до маси сировини.

Густина фракцій C_5 і C_9 встановлювали ареометричним методом згідно з [8]. Фракційний склад фракцій C_5 і C_9 визначали в апараті Енглера згідно з [9], температуру розм'якшеності олігомеру – за методом кільця і кулі згідно з [10]. Колір олігомеру визначали візуально, порівнюючи 10 % розчин смоли в бензені з еталонною стандартною йодометричною шкалою згідно з [11]. Бромне число фракції C_5 , фракції C_9 та олігомеру визначали бромід-броматним методом згідно з [12], в'язкість олії та оліф – віскозиметричним методом відповідно до [13]. Молекулярну масу олігомеру визначали кріоскопічним методом згідно з [14]. Хімічний склад фракцій C_5 і C_9 визначали методом газорідинної хроматографії (хроматограф фірми Carle Erba 4100–01 nHP тип 3390А, детектор ДІП, сталеві капілярні колонки типу OV–1 (BP–1) із нерухою фазою сквалан, довжина колонки 100 м, діаметр 0,25 мм, газ-носії – азот, температура колонки 323–398 К, температура випарника 493 К, об'єм проби 0,2 мкл).

Результати досліджень та їх обговорення

Олігомери, використані для одержання оліфи, синтезували олігомеризацією фракції C_5 та фракції C_9 рідких побічних продуктів піролізу дизельного палива, характеристику та вуглеводневий склад яких наведено в табл. 1.

Олігомеризацію фракції C_5 здійснювали за умов, зазначених у роботі [15]: температура 423 К, тривалість реакції 7 годин, концентрація ініціатора 0,06 моль/л. У результаті одержали олігомер I

(вихід 27 % мас. у розрахунку на фракцію C₅) з хорошим показником кольору (15 мг I₂/100 см³), високою ненасиченістю (бромне число 115 г Br₂/100 г) та молекулярною масою (380).

Олігомеризацію фракції C₉ здійснювали за умов, вказаних у роботі [16]: температура 473 К,

тривалість реакції 7 годин, концентрація ініціатора 0,06 моль/л. У результаті отримали олігомер II (вихід 49 % мас. у розрахунку на фракцію C₉) із хорошим показником кольору (20 мг I₂/100 см³), хорошою ненасиченістю (бромне число 62 г Br₂/100 г) та молекулярною масою (680).

Таблиця 1

Фізико-хімічні показники та вуглеводневий склад фракцій C₅ і C₉

Фракція C ₅		Фракція C ₉	
Показники	Значення показників	Показники	Значення показників
1. Зовнішній вигляд	Прозора безбарвна рідина без сторонніх включень	1. Зовнішній вигляд	Прозора рідина світло-жовтого кольору без сторонніх включень
2. Густина, кг/м ³	752	2. Густина, кг/м ³	921
3. Молекулярна маса	71	3. Молекулярна маса	125
4. Бромне число, г Br ₂ /100г	230	4. Бромне число, г Br ₂ /100 г	132
5. Колір, мг I ₂ /100 см ³	<0,25	5. Колір, мг I ₂ /100 см ³	7
6. Показник заломлення, n _d ²⁰	1,4580	6. Показник заломлення, n _d ²⁰	1,5143
7. Фракційний склад, К:		7. Фракційний склад, К:	
початок кипіння	303	початок кипіння	422
95 % википає	337	95 % википає	467
8. Вміст води, % мас.	0,3	8. Вміст води, % мас.	0,3
9. Вуглеводневий склад, % мас.:		9. Вуглеводневий склад, % мас.:	
метилбутени	2,4	етилбензен	3,4
ізопентан	6,8	ксилен	22,9
пентени	6,4	стирен	18,9
пентан	2,7	пропілбензени	0,6
пентадієн-1,4	1,9	алілбензен	1,7
пентадієн-1,3	7,8	етилтолуени	6,0
ізопрен	36,0	триметилбензени	6,7
циклопентан	2,0	вінілтолуени	8,1
циклопентен	2,1	α-метилстирен	1,6
циклопентадієн	17,0	індан	0,5
метилциклопентадієни	2,0	дициклопентадієн	17,8
бензен	6,4	інден	1,9
неідентифіковані	6,5	неідентифіковані	9,9

Як видно із даних табл. 1, фізико-хімічні показники одержаних олігомеру I та олігомеру II відповідають регламентованим значенням згідно з ТУ У 6-05743160.020-99 “Смола нафтополімерна лакофарбова синтетична”. Тому обидва одер-

жані олігомери надалі використовували для приготування оліфи.

Для приготування оліфи готували 60 % розчин олігомеру I та олігомеру II в уайт-спириті (згідно з ТУ У 20.3-37168244-002:2014). Фізико-

хімічні показники одержаних 60 % розчинів олігомеру I та олігомеру II такі: зовнішній вигляд – прозорі однорідні розчини світло-жовтого кольору, густина (за 293 К) 1000–1100 кг/м³, в'язкість кінематична (за 293 К) 116 мм²/с, колір за йодометричною шкалою 400 мг I₂/100 см³, масова частка нелетких речовин 60 %.

Як компонент оліфи використовували оксидовану соняшникову олію. Соняшникову олію (згідно зДСТУ 4492:2005) оксидували впродовж 5 год у реакторі барботажного типу (співвідношення висота до діаметра 1:1), оснащеного обо-

лонкою для нагрівання та мішалкою, продуваючи осушене повітря (витрата – 4 дм³/хв на 1 кг олії) через шар олії, нагрітої до температури 383 К. Завантажували олію з розрахунку не більше ніж 70 % від об'єму реактора (через спінення олії). Показники соняшникової олії до та після оксидування наведено у табл. 3.

Одержаний розчин олігомеру I (або олігомеру II) завантажували у колбу, оснащену мішалкою та термометром, додавали оксидовану соняшникову олію і витримували впродовж 30 хв із перемішуванням за температури 423 К.

Таблиця 2

Фізико-хімічні показники олігомерів

Назви показників, одиниці вимірювання	Олігомер I	Олігомер II	Значення згідно ТУ У 6-05743160.020-99
1. Зовнішній вигляд	Тверда речовина жовтого кольору	Тверда речовина жовтого кольору	Тверда речовина від жовтого до коричневого кольору
2. Температура розм'якшеності, К, не нижче ніж	358	358	353
3. Колір 10 % розчину в бензені, мг I ₂ /100 см ³ , не більше ніж	15	20	100
4. Масова частка летких речовин, % мас., не більше ніж	1	1	1
5. Розчинність в подвійному об'ємі ксилену та уайт-спіриту, 1:1	повна	повна	повна
6. Масова частка золи, % мас., не більше ніж	0,07	0,08	0,09

Таблиця 3

Показники соняшникової олії до та після оксидування

Назви показників, одиниці вимірювання	До оксидациї	Після оксидациї
1. Густина, кг/м ³	917	925
	918	927
	919	928
2. Умовна в'язкість за віскозиметром ВЗ-4, с	20	29
	22	30
	22	29
3. Масова частка нелетких речовин, %	97,8	99,1
	98,2	99,2
	98,6	99,3

Відтак у реакційну масу додавали сикатив 64П (згідно з ТУ У 6-05796446.003-95) і, перемішуючи, витримували 10 хв за температури 423 К. Після цього визначали умовну в'язкість розчину за віскозиметром ВЗ-246 та масову

частку нелетких речовин. За одержаними значеннями показника умовної в'язкості розчину та масової частки нелетких речовин до реакційної суміші додавали необхідну кількість уайт-спіриту та перемішували впродовж 20 хв за

температури 323 К. Після цього реакційну масу (готову оліфу) охолоджували до температури 293 К та відстоювали впродовж 12 год.

Рецептуру приготування оліфи наведено в табл. 4.

Фізико-хімічні показники оліфи, одержаної на основі олігомеру I та олігомеру II, та їх відповідність вимогам ТУ У 20.3-37168270-044:2017 “Оліфа Оксоль (марка ПВ)” подано в табл. 5.

Таблиця 4

Рецептура оліфи

Компоненти	Вміст, % мас.
1. Оксидована олія	38,5
2. Олігомер (60 % розчин в уайт-спіриті)	54,5
3. Сикатив 64П	3,7
4. Уайт-спірит	3,3
Разом:	100,0

Таблиця 5

Основні фізико-хімічні характеристики оліфи

Назви показників, одиниці вимірювання	На основі олігомеру I	На основі олігомеру II	Оліфа Оксоль (марка ПВ)	Нормативний документ
1. Зовнішній вигляд	Прозора рідина світло-коричневого кольору	Прозора рідина світло-коричневого кольору	Прозора рідина світло-коричневого кольору	-
2. Умовна в'язкість за віскозиметром ВЗ-246, сопло 4 мм, с	54	55	50–70	ДСТУ ISO 2431:2015
3. Колір за йодометричною шкалою, мг I ₂ /100 см ³ , не більше ніж	190	200	800	ДСТУ 4568:2006
4. Кислотне число, мг КОН/г, не більше ніж	6,5	7	8	ДСТУ 4350:2004
4. Масова частка нелетких речовин, %	54,9	55,2	54,5–55,5	ДСТУ ISO 3251:2015
5. Відстій за об'ємом, %, не більше ніж	1	1	1	ДСТУ 5063:2008
5. Прозорість	повна	повна	повна	ДСТУ 8842:2019
6. Час висихання до ступеня 3 за температури (296±2) К, год, не більше ніж	24	24	24	ДСТУ ISO 9117-5:2015

Отже, одержані результати досліджень вказують на те, що оліфа на основі олігомеру I, отриманого олігомеризацією фракції C₅, та оліфа на основі олігомеру II, одержаного олігомеризацією фракції C₉, у яких використано більше ніж 50 % мас. 60 % розчину олігомеру в уайт-спіриті, за показниками відповідають вимогам ТУ У 20.3-37168270-044:2017 для оліфи Оксоль

(марка ПВ), яка є розчином оксидованої олії і сикативу в уайт-спіриті та використовується для розведення олійних густотертих фарб або насичування дерев'яних поверхонь перед фарбуванням їх олійними фарбами. Тому використання розчинів олігомеру I та олігомеру II, одержаних на основі фракції C₅ та фракції C₉, рідких побічних продуктів піролізу дизельного палива

відповідно, як заміників олії у складі оліфи Оксоль (марка ПВ), дасть змогу зменшити витрату олії для технічних цілей та збільшити її використання для харчових цілей.

Висновки

За результатами досліджень щодо можливості використання олігомерів, одержаних ініційованою ди-трет-бутилпероксидом олігомеризацією вуглеводневих фракцій C₅ та C₉ рідких побічних продуктів виробництва етену піролізом дизельного палива, як синтетичних заміників олії у виробництві лакофарбових матеріалів встановлено, що, використовуючи 54,5 % мас. 60 % розчину олігомеру в уайт-спіриті, можна отримати оліфу, яка за показниками відповідає вимогам ТУ У 20.3-37168270-044:2017 “Оліфа Оксоль (марка ПВ)”. Використання розчинів олігомерів у складі оліфи дасть змогу вивільнити великі кількості харчової олії, які використовуються для технічних цілей, зокрема у лакофарбовій промисловості України.

References

1. Dzinyak, B. (1998). Syntez ta zastosuvannya naftopolimernykh smol. *Pratsi Naukovoho tovarystva im. Shevchenka*, (1), 180–189.
2. <https://graintrade.com.ua/novosti/eksperti-usda-pidvishili-prognoz-virobnitctva-sonyashnikovoi-olii-v-ukraini-argentini-ta-r.html>.
3. <https://infoindustria.com.ua/spozhivannya-sonyashnikovo%20%97-oli%20%97-u-sviti-zrosta%20%94-z-roku-v-rik>.
4. Dzinyak, B. (1998). Naftopolimerni smoly – syntetychni zaminnyky kharchovykh produktiv. *Visnyk Derzhavnogo universytetu “L’vivs’ka politekhniky”*: *Khimiya, tekhnolohiya rechovyn ta zastosuvannya*, (342), 266–275.
5. Mokryy, Ye. M., Dzinyak B. O., Kichura, D. B. (2000). *Modyfikovani naftopolimerni smoly – komponenty protykorozivnykh ta inshykh zakhysnykh pokryttiv*, 1 (1), 423–426.
6. Bondareva, Ye. O., Pushkar’ov, Yu. M., Kunshenko, B. V. (2008). Vyvchennya vplyvu naftopolimernoyi smoly na vlastyvoli alkidnykh pokryttiv. *Pratsi Odes’koho politekhnichnoho universytetu*, 2 (30), 234–237.
7. Dzinyak, B. O., Fedotova, O. B. (2014). Oderzhannya maleynizovanykh naftopolimernykh smol ta yikh vykorystannya u kompozytsiyakh z epoksydnoyu smoloyu. *Naukovyy visnyk NLTU Ukrayiny*, 24 (7), 180–187.
8. HOST 3900-85 (ST SÉV 6754-89). Nafta i naftoprodukty. Metody vyznachennya shchil’nosti. Zi Zminoyu No. 1 (IPS No. IV-91) ta Popravkoyu No. 1 (IPS No. I-99).
9. HOST 2177-99. Naftoprodukty. Metody vyznachennya fraktsiynoho skladu.
10. DSTU EN 1427:2018. Bitum ta bitumni v’yazhuchi. Vyznachennya temperatury rozm’yakshenosti za metodom kil’tsya i kuli (EN 1427:2015, IDT).
11. DSTU 4568:2006. Oliyi. Metody vyznachennya kolirnogo chysla.
12. DSTU 2436.11:2018. Vuhlevodni aromatychni benzol’noho ryadu. Metody vyznachennya bromnoho chysla.
13. DSTU ISO 2431:2015. Farby ta laky. Vyznachennya chasu vytikannya z vykorystannyam liyok (ISO 2431:2011, IDT).
14. Korotkova, I., Marenych, M. (2018). *Fizychna i koloyidna khimiya: Laboratornyy praktykum*. Poltava: Poltavskyy literator, 224 s.
15. Dzinyak, B., Melnyk, S. (2016). Initiated by organic peroxides cooligomerization of unsaturated hydrocarbons of C₅ fraction – by-product of ethylene production. *Chemistry and Chemical Technology*, 10(2), 173–178.
16. Dzinyak, B. (2014). Cooligomerization of C₉ fraction unsaturated hydrocarbons initiated by organic peroxides. *Chemistry and Chemical Technology*, 8(2), 183–188.

B. O. Dzinyak, O. B. Fedotova
Lviv Polytechnic National University,
Department of Organic Products Technology

USE OF OLIGOMERS BASED ON BY-PRODUCTS OF ETHENE PRODUCTION IN PAINT MATERIALS

The results of the study of the use of oligomers obtained by di-tert-butyl peroxide-initiated oligomerization of C₅ and C₉ hydrocarbon fractions of liquid by-products of ethene production by pyrolysis of petroleum raw materials as synthetic substitutes for vegetable oil in the production of paint materials, in particular Oxol oils, are given. It was established that the use of 54.5 wt. % of the oil A 60 % solution of the oligomer in white spirit makes it possible to obtain a product that meets the requirements of TU U 20.3-37168270-044:2017, which will allow the release of significant amounts of edible vegetable oils, which are used for technical purposes in the paint industry of Ukraine.

Key words: fraction C₅; fraction C₉; oligomerization; peroxide; resin; paint materials.