

УДК 541

Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк, В.В. Кочубей
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

ОЛИГОМЕРИЗАЦІЯ ФРАКЦІЇ C₉ З ВИКОРИСТАННЯМ N1,N1-ДИ(ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИМЕТИЛ)-4-(ТРЕТ- БУТИЛПЕРОКСИ)АНІЛІНУ

© Субтельний Р.О., Дзіняк Б.О., Кочубей В.В., 2003

Описано одержання нафтополімерних смол олігомеризацію фракції C₉ з використанням амінопероксидного ініціатора. Досліджено основні закономірності та вибрано оптимальні умови процесу олігомеризації.

The synthesis of aromatic petroleum resins by fraction C₉ oligomerization in the presence of aminoperoxide initiator. The major features of the process have been investigated and optimum conditions have been selected.

Постановка проблеми. При піролізі вуглеводневої сировини, крім цільових газоподібних продуктів етиленового ряду, отримують так звані рідкі продукти піролізу (РПП), кваліфіковане використання яких є необхідною умовою забезпечення рентабельності етиленових виробництв. До складу РПП входить фракція C₉, яка містить значну кількість алкенілароматичних та дієнових вуглеводнів, і сьогодні використовується в основному для одержання нафтополімерних смол (НПС) [1].

Основними методами одержання НПС є: каталітична та радикальна (термічна або ініційована) олігомеризації. Метод ініційованої олігомеризації дозволяє одержати світлу смолу без утворення відходів виробництва [2]. Актуальною проблемою сучасного розвитку нафтопереробки і нафтохімії є пошук нових ефективних ініціаторів.

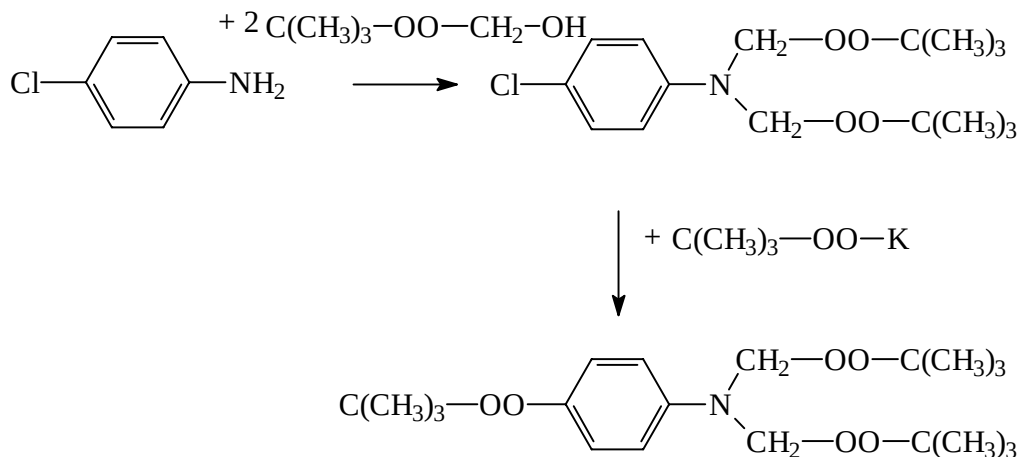
Аналіз останніх досліджень і публікацій. У науковій літературі описано використання деяких амінопероксидів для полімеризації стиролу [3]. Враховуючи, що в фракції C₉ основними смолоутворювальними сполуками є стирол і дициклопентадієн, нами було вирішено дослідити закономірності олігомеризації фракції C₉ у присутності N-заміщених амінопероксидів. У попередніх роботах [5, 6] досліджено основні закономірності ініційованої олігомеризації фракції C₉ у присутності N-трет-бутилпероксиметиле-1-аміно-2-гідроксиетану та N-трет-бутилпероксиметиле-1-N, N-диметиламіну.

Як сировину для синтезу НПС використовували фракцію C₉ РПП дизельного палива, яка має такі характеристики: густина — 905 кг/м³; бромне число — 115 г Br₂/100г; молекулярна маса — 102. Як ініціатор олігомеризації використовували N-заміщений амінопероксид — N1, N1-ди(трет-бутилпероксиметил)-4-(трет-бутилперокси)анілін.

Мета роботи. Дослідження впливу концентрації амінопероксиду та умов проведення олігомеризації на вихід та фізико-хімічні властивості НПС.

N1, N1-ди(трет-бутилпероксиметил)-4-(трет-бутилперокси)анілін синтезували за такою методикою: 6,38 г (0,05 моль) п-хлораніліну розчинили у 20 мл бензолу. До розчину протягом 3 год при постійному перемішуванні прикапували 14,42 (0,12 моль) трет-бутилпероксиметанолу, нагріваючи реакційну суміш до температури 40—50 °С. Після закінчення прикапування суміш перемішували ще 2 год. Відтак до одержаної суміші

протягом 2 год прикапували 6,41 г (0,05 моль) калійної солі *трет*-бутилгідропероксиду у вигляді 30 % водного розчину. Після завершення прикапування суміш перемішували 3 год, потім амінопероксид відділяли у ділильний лійці (верхній шар). Схема одержання N1, N1-ди(*трет*-бутилпероксиметил)-4-(трет-бутилперокси)аніліну наведена нижче:



Непрореаговані вихідні сполуки усували промиванням 25 % водним розчином спирту, слабким розчином аміаку і водою. Відмитий розчин висушували над прожареним сульфатом магнію, після чого бензол відганяли під вакуумом. Структура одержаного амінопероксиду підтверджена йодометрично.

N1, N1-ди(*трет*-бутилпероксиметил)-4-(*трет*-бутилперокси)анілін — масляниста рідина з червоним відтінком, легко розчинна в органічних розчинниках. Теоретичний вміст активного кисню $[\text{O}_\%]_{\text{теор}} = 12,45 \%$; визначений вміст активного $[\text{O}_\%] = 12,10 \%$.

Цей амінопероксид досліджувався дериватографічно. Дослідження термічної стабільності амінопероксиду проводили на дериватографі “Derivatograph—1500 D” системи Paulik—Paulik—Erday. Аналізи проводили в динамічному режимі: швидкість нагрівання — 0,6 град/хв, маса навашки 200 мг, еталон — прожарений оксид алюмінію, нагрівали до 250 °С. Швидкість зростання температури обрана мінімальна. Встановлено, що N1, N1-ди(трет-бутилпероксиметил)-4-(трет-бутилперокси)анілін розкладається у три стадії: 1-ша стадія — при 50—77 °С; 2-га — при 78—110 °С; 3-тя — при 111—147 °С.

Олігомеризацію фракції С₉ проводили при концентраціях ініціатора 0,032—0,096 моль/л (у розрахунку на вихідну фракцію), температурах — 423—493 К, протягом 6 год. Результати досліджень наведено у табл. 1.

Таблиця 1

**Залежність виходу
та фізико-хімічних властивостей НПС від температури і концентрації ініціатора**

С ініціатора, моль/л	Т, К	Густина олігомеризату, кг/м ³	Вихід НПС, мас. %	Бромне число НПС, г Br ₂ /100г	Мп НПС, (кріоск.).	Трозм., К	Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100мл
1	2	3	4	5	6	7	8
—	423	901	15,7	27,4	750	362	40
—	453	910	20,0	23,0	630	332	40
—	473	920	32,3	21,8	620	340	40
—	493	925	34,0	20,4	610	343	40

Продовження табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
0,032	453	920	35,3	23,1	740	343	60
0,064		925	40,4	22,3	720	348	60
0,096		929	43,1	21,7	710	343	60
0,032	473	924	37,9	20,4	720	347	60
0,064		931	43,4	19,9	700	344	60
0,096		937	45,8	19,5	680	345	80
0,032	493	923	40,1	18,9	670	343	80
0,064		957	44,7	17,5	650	351	80
0,096		973	50,8	17,2	630	343	80

Як свідчать результати досліджень, із підвищенням температури та концентрації амінопероксиду зростає вихід НПС з 35,3 по 50,8 мас. %, підвищується густина олігомеризату та погіршується колір. Закономірно зменшуються значення бромного числа (від 23,1 до 17,2 г Br₂/100г) та молекулярної маси (причому використання ініціатора дозволяє одержувати НПС з вищою молекулярною масою).

Вплив тривалості олігомеризації на вихід і фізико-хімічні властивості НПС досліджувався при температурах 423, 473 К, концентрації 0,064 моль/л протягом 4, 6, 8 год. Результати досліджень наведено у табл. 2.

Таблиця 2

**Залежність виходу
та фізико-хімічних властивостей НПС від тривалості олігомеризації**

Т, год	Т, К	Густина олігомеризату, кг/м ³	Вихід НПС, мас. %	Бромне число НПС., г Br ₂ /100г	Мп НПС, (кріоск.)	Трозм., К	Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100мл
без ініціатора							
4	473	921	27,6	23,0	630	342	40
6		923	32,3	21,8	620	340	40
8		930	34,7	19,6	620	349	40
N1, N1-ди(<i>трет</i> -бутилпероксиметил)-4-(<i>трет</i> -бутилперокси)анілін							
6	423	907	21,4	24,1	750	363	40
8		907	29,8	23,7	750	364	60
4	473	928	41,5	20,7	710	343	60
6		931	43,4	19,9	700	344	60
8		931	44,9	18,3	700	347	80

Висновки. Аналізуючи одержані експериментальні дані, робимо висновок про те, що вихід НПС зростає з підвищенням температури, тривалості олігомеризації та концентрації амінопероксиду. Проте при цьому погіршуються її фізико-хімічні властивості, зокрема, колір та молекулярна маса.

На основі проведених досліджень вибрано оптимальні умови олігомеризації: концентрацію ініціатора 0,064 моль/л; температура реакції 473 К; тривалість — 6 год. Ці умови

олігомеризації дозволяють одержати НПС з виходом 43,4 % та задовільними фізико-хімічними властивостями.

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. *Химия и технология нефтеполимерных смол.* — М.: Химия, 1999. — 302 с. 2. Мокрий Є.М., Дзіняк Б.О., Никулишин І.Є. та ін. Порівняльна оцінка методів одержання нафтополімерних смол // *Доп. НАН України.* — К, 1997. — № 50. — С. 153—156. 3. Кучер Р.В., Туровский А.А., Дзумедзей Н.В., Тамко В.А. Азотсодержащие пероксидные соединения с трет.-алкильным радикалом как инициаторы радикальной полимеризации стирола // *ДАН УССР*, 1974. — Т. (А) XVI. — С. 1054—1058. 4. Субтельний Р.О., Дзіняк Б.О., Федорова В.О. Поліфункціональні пероксиди — ініціатори синтезу нафтополімерних смол // *Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”* — 2002. — № 447. — С. 143—146. 5. Субтельний Р.О., Курташ Ю.А., Федорова В.О., Дзіняк Б.О. N-заміщені алкіламінопероксиди та їх використання при одержанні нафтополімерних смол // *Тез. доп. III Всеукраїнської конференції “Сучасні проблеми хімії”*: Зб. тез доп. — Київ, 16—17 травня 2002. — С. 42—43.

УДК 678.643

В.І. Скібіцький, М.М. Братичак, О.Б. Гринишин, В.А. Дончак
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

ОДЕРЖАННЯ НАФТОПОЛІМЕРНИХ СМОЛ ІНІЦІЙОВАНОЮ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЄЮ ФРАКЦІЇ C₉ ПІРОЛІЗУ ВУГЛЕВОДНІВ У ПРИСУТНОСТІ ДИТЕРТ-БУТИЛДИПЕРПІРОМЕЛЛІТАТУ

© Скібіцький В.І., Братичак М.М., Гринишин О.Б., Дончак В.А., 2003

Досліджено одержання нафтополімерних смол методом ініційованої кополімеризації фракції C₉ піролізу вуглеводнів у присутності *дитрет*-бутилдиперпіромеллітату. Вивчено вплив температури, кількості ініціатора і тривалості кополімеризації на вихід і фізико-хімічну характеристику синтезованих смол.

The obtain petroleum polymeric resins by methods of initiated copolymerization on base C₉ fraction of pirolise hydrocarbons in the presence of *bitert*-butylbiperpyromellitate are investigated. The influence temperature, quantity initiator and time copolymerization on the yield and phisic-chemical characteristic synthesized resins were studied.

Відомо [1], що виробництво ненасичених вуглеводнів етиленового ряду здійснюється на установках піролізу перетворенням вуглеводневої сировини. Окрім цільових газоподібних продуктів, одержують побічні рідкі продукти піролізу до складу яких входить фракція C₉. Вона містить велику кількість ненасичених алкенілароматичних та дієнових сполук і тому є непоганою сировиною для одержання нафтополімерних смол (НПС).

НПС знаходять застосування як замітники рослинних олив у лакофарбовій промисловості, як замітники каніфолі у виробництві паперу, при виробництві гумово-технічних виробів, як добавки до друкарських фарб, при виробництві антикорозійних та захисних покриттів.