

$$\sqrt{[\text{ЦОЛ}]} = k_{\text{ЦОЛ}} \cdot t; \quad (3)$$

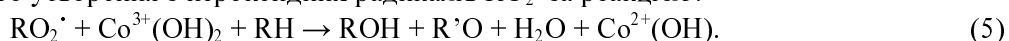
$$\sqrt{[\text{ЦОН}]} = k_{\text{ЦОН}} \cdot t, \quad (4)$$

де $[\text{ЦОЛ}]$ – концентрація ЦОЛ, моль/л; $[\text{ЦОН}]$ – концентрація ЦОН, моль/л; $k_{\text{ЦОЛ}} = \frac{k_2 \sqrt{k_3}}{2\sqrt{k_6}} [\text{RH}]_0$,

$k_{\text{ЦОН}} = \frac{k_2 \sqrt{k_3}}{2\sqrt{k_6}} [\text{RH}]_0$ – ефективна константа нагромадження ГПЦГ, моль^{0.5}·л^{0.5}·с⁻¹.

Помітне збільшення співвідношення $k_{\text{ЦОН}}/k_{\text{ЦОЛ}}$ при застосуванні КЕ відповідає експериментальним результатам: при застосуванні КЕ спостерігається збільшення селективності за ЦОН (табл. 2).

На основі отриманих значень ефективних констант нагромадження цільові продуктів окиснення циклогексану можна припустити, що зростання селективності за ЦОН у присутності краун-ефірів може відбуватися за рахунок збільшення його частки, яка утворюється безпосередньо з гідропероксиду циклогексилу чи пероксидних радикалів, минаючи стадію утворення ЦОЛ. Враховуючи, що збільшення ефективної константи нагромадження ГПЦГ відповідає збільшенню селективності за ГПЦГ, то слід вважати, що зростання селективності за ЦОН відбувається, у першу чергу, за рахунок його утворення з пероксидних радикалів $\text{RO}_2^\cdot$ за реакцією:



Враховуючи, що ефективна константа нагромадження ЦОЛ практично не змінюється при введенні у каталітичну систему КЕ, можна припустити, що надлишкова кількість ЦОЛ, що утворюється за цією реакцією, надалі перетворюється у ЦОН.

Висновки. Отже, розраховані нами ефективні константи витрати циклогексану і нагромадження продуктів окиснення циклогексану добре корелюють з експериментальними даними, що дозволяє говорити про можливість використання ці констант для опису впливу краун-ефірів на елементарні стадії процесу рідкофазового каталітичного окиснення циклогексану.

1. Эмануэль Н.М., Гал Д. Окисление этилбензола. (Модельная реакция). – М.: Наука, 1984. – 376 с. 2. Цицманис А.Х., Штейманис Л.А., Скуйиньш А.Г. и др. Синтез и каталитическая активность полимерно-связанных азотистых аналогов краун-эфиров // Всесоюзн. конф. по химии и биохимии макроцикл. соед.: Тез. докл. Ч.2. – Иваново, 1988. – С. 60.

УДК 678.747

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

ОДЕРЖАННЯ АРОМАТИЧНИХ НАФТОПОЛІМЕРНИХ СМОЛ У ПРИСУТНОСТІ АМІНОПЕРОКСИДНИХ ІНІЦІАТОРІВ

© Субтельний Р.О., Дзіняк Б.О., Кочубей В.В., 2004

Розглянуто одержання ароматичних нафтополімерних смол олігомеризацію фракції C₉ з використанням синтезованих амінопероксидних ініціаторів. Вивчено термоліз N-заміщених амінопероксидних ініціаторів.

The synthesis of aromatic petroleum resins by fraction C₉ oligomerization in the presence of aminoperoxide initiators have been described. Thermolysis of N-substitute aminoperoxide initiators have been studied.

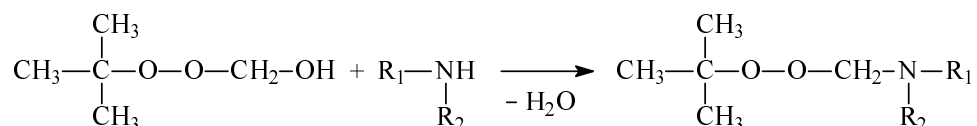
Постановка проблеми. Посеред синтетичних замінників дорогих та дефіцитних продуктів природного походження (каніфоль, альбумін, рослинні олії), а також інден-кумаронових і фенолоформальдегідних смол особливе місце займають нафтополімерні смоли (НПС). Сировинною базою для одержання НПС є побічні продукти нафтохімічних виробництв, що утворюються при виробництві етилену піролізом продуктів переробки нафти. НПС синтезують коолігомеризацією (термічною, ініційованою або катіонною) ненасичених вуглеводнів, що містяться в олефінівмісних фракціях рідких продуктів піролізу (РПП). До складу РПП входить, зокрема, фракція С₉, яка містить значну кількість (до 60 %) алкенілароматичних та дієнових вуглеводнів (стирол, толуол, вінілтолуол, інден, дициклопентадієн), і сьогодні використовується в основному для одержання ароматичних НПС [1].

Використання високотермостабільних пероксидних таких ініціаторів як, наприклад, гідро-пероксид ізопропілбензолу вимагає високої температури (473 К) та тривалості (12 год) оліго-меризації [2]. Сьогодні день актуальною проблемою отримання НПС є пошук нових вискоєфек-тивних ініціаторів, використання яких дасть змогу зменшити температуру і тривалість процесу.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У попередніх роботах [3, 4] вивчено основні закономірності ініційованої коолігомеризації фракції С₉ у присутності деяких N-заміщених амінопероксидів, загальної формули C(CH₃)₃-O-O-CH₂-N-R₁R₂. Нітрогенвмісні пероксиди і, зокре-ма, амінопероксиди знайшли застосування як низькотемпературні ініціатори полімеризації. Це пояснюється тим, що введення в молекулу алкілпероксиду аміногрупи сприяє зниженню термічної стійкості сполуки. Таку закономірність пояснюють участю неподіленою електронної пари атому нітрогену у перерозподілі електронної густини на киснях пероксидної групи, внаслідок чого пероксидний зв'язок стає менш стабільним [5].

Мета роботи полягала у встановленні кінетичних характеристик термолізу N-заміщених амінопероксидів та визначенні виходу та фізико-хімічних властивостей НПС отриманих коолігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракції С₉ піролізу дизельного палива у присутності досліджуваних амінопероксидів.

Обговорення результатів. Амінопероксиди для одержання НПС, синтезували за методикою [6], що полягає у взаємодії відповідного аміну з трет-бутилпероксиметанолом (оксиметил трет-бутилпероксидом) при охолодженні до 268...263 К за такою реакцією:



Непрореаговані вихідні сполуки усували промиванням 10 % водним розчином аміаку і водою. Відмитий розчин висушували над прожареним сульфатом магнію. Синтезовані сполуки ідентифіку-вали елементним аналізом та йодометрично.

Синтезовано амінопероксиди:

(I) 2-(*трет*-бутилпероксиметиламіно)-2-гідроксиметил-1,3-пропандіол

R₁ = H, R₂ = C(CH₂-OH)₃;

(II) 2-[4-(*трет*-бутилпероксиметил)піперазинометилперокси]-2-метилпропан

R₁ = R₂ = цикло-C₅H₁₀-N-CH₂-O-O-C(CH₃)₃;

(III) N1-(*трет*-бутилпероксиметил)-4-хлоранілін

R₁ = H, R₂ = p-Cl-C₆H₄;

Вихід, показник активного кисню, елементний вміст та показник заломлення синтезованих амінопероксидів наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Характеристика синтезованих амінопероксидів

Сполука	Вихід,	Вміст активного кисню, % (теоретичний/визначений)	Елементний вміст, % (теоретичний/визначений)	n _D ²⁰
---------	--------	--	---	------------------------------

	мас. %		С	Н	
I	80	7,17/7,09	48,42/47,97	9,48/9,03	1,4214
II	82	11,02/10,78	57,90/57,78	10,41/10,26	1,4298
III	86	6,97/6,83	57,52/57,23	7,02/6,88	1,4752

Для ефективного промислового використання амінопероксидних ініціаторів та оптимізації технологічних процесів їх застосування при виробництві НПС необхідно знати кінетичні характеристики їх розкладу. Кінетичні характеристики термічного розкладу (температури початку і кінця стадії, порядок реакції – n , передекспоненційний множник – z , енергію активації – E_A , ефективну константу швидкості – k) визначали на основі термогравіметричних даних, параметри яких наведені у табл. 2. Дослідження проводили на дериватографі „Derivatograph – 1500 D” системи Paulik-Paulik-Erday. Аналізи проводили у динамічному режимі: швидкість нагрівання – 0,6 град/хв, маса наважки 200 мг, еталон – прожарений оксид алюмінію, нагрівали до 523 К. Швидкість зростання температури обрана мінімальна. Кінетичні характеристики термолізу знаходили за даними кривої ТГ на основі методу найменших квадратів із застосуванням програми MathCAD 7.0.

Таблиця 2

Кінетичні параметри термоокисної деструкції амінопероксидів

Сполука	Стадія	Температурний інтервал, К	E_A , кДж/моль	Z	n	K
I	1	316–378	39	$6,6 \cdot 10^3$	0,68	$0,88 \cdot 10^{-2}$
II	1	305–355	44	$1,3 \cdot 10^5$	0,12	$1,41 \cdot 10^{-2}$
	2	356–386	79	$6,6 \cdot 10^9$	0,91	$5,0 \cdot 10^{-2}$
III	1	306–388	28	$1,6 \cdot 10^2$	0,45	$0,90 \cdot 10^{-2}$
	2	389–417	75	$1,9 \cdot 10^8$	0,62	$3,6 \cdot 10^{-2}$

Термічний розклад досліджуваних сполук, за даними кривої термогравіметричного аналізу (ТГ), відбувається впродовж двох стадій і супроводжується появою яскраво вираженого екзотермічного ефекту. Термоліз сполуки (I) ймовірно супроводжується міжмолекулярною та внутрішньо-молекулярною дегідратацією. Інтенсивний розклад сполуки (II) ($k = 1,41 \cdot 10^{-2}$) можна пояснити наявністю двох пероксидних груп у молекулі. Сполука (III) відзначається високою термічною стабільністю, це зумовлено наявністю в молекулі бензольного кільця, яке відтягує електронну густину з групи О–О та посилює пероксидний зв'язок. Це підтверджує вигляд кривої ТГ та значення константи швидкості.

Як сировину для одержання НПС використовували фракцію C_9 РПП дизельного палива, яка має такі характеристики: густина – 915 кг/м³; бромне число – 115 г Br₂/100 г; молекулярна маса – 102; вміст ненасичених сполук до 45 % у т. ч. стиrolу 17,85 %, вінілтолуолів 6,99 %, дициклопентадієну 18,00, індену 1,25 %

Олігомеризацію фракції C_9 проводили при температурах – 413...473 К, протягом 6 год та концентрації ініціаторів 0,064 моль/л (у розрахунку на вихідну фракцію). Дослідження проводили в ампулах з нержавіючої сталі, у середовищі інертного газу (аргону). Вуглеводні, що не прореагували, відділяли, здійснюючи атмосферну (тиск 0,11 МПа, температура куба 453 К) та вакуумну (залишковий тиск 3–4 гПа, температура куба 450 К) дистиляції олігомеризату. При цьому в кубі одержувалась НПС з температурою розм'якшення 349...354 К. Результати досліджень наведено у табл. 3.

Як свідчать результати експериментальних досліджень, підвищення температури процесу від 413 до 473 К позитивно впливає на олігомеризацію фракції C_9 , зокрема, зростає вихід НПС. При цьому підвищення температури спричиняє погіршення якості НПС: показника ненасиченості, кольору. Зменшення при цьому молекулярної маси є характерним для процесів радикальної олігомеризації.

Високе значення кольору смол, одержаних з використанням ініціатора (II) (в межах 60–80 мг J₂/100 мл), є негативною характеристикою, що суттєво зменшує сферу застосування такої смоли, а

отже, і можливості використання ініціатора для виробництва НПС. У досліджуваному діапазоні температур найвищий вихід смоли забезпечує використання сполуки (III).

Таблиця 3

Залежність виходу та фізико-хімічних властивостей НПС від температури процесу

Назва показників	Температура олігомеризації, К			
	413	433	453	473
без ініціатора				
Вихід, мас. %	14,3	15,4	15,7	16,3
Бромне число, г Br ₂ /100 г	28,5	27,9	27,6	27,2
Молекулярна маса	630	620	620	605
Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100 мл	30	30...40	40	40
(I) 2-(трет-бутилпероксиметиламіно)-2-гідроксиметил-1,3-пропандіол				
Вихід, %мас.	19,3	20,5	21,8	22,6
Бромне число, г Br ₂ /100 г	26,5	26,1	24,9	25,7
Молекулярна маса	630	620	620	610
Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100 мл	40	40	40...60	40...60
(II) 2-[4-(трет-бутилпероксиметил)піперазинометилперокси]-2-метилпропан				
Вихід, %мас.	21,0	23,7	25,1	26,4
Бромне число, г Br ₂ /100 г	25,4	24,9	24,2	23,7
Молекулярна маса	645	635	620	620
Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100 мл	60...80	80	80	80
(III) N1-(трет-бутилпероксиметил)-4-хлоранілін				
Вихід, %мас.	24,4	28,9	31,5	34,8
Бромне число, г Br ₂ /100 г	24,7	23,4	22,3	18,4
Молекулярна маса	655	650	645	635
Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100 мл	40	40	40	40...60

Висновки. Проведені експериментальні дослідження та одержані дані свідчать про перспективність застосування N-заміщених амінопероксидних ініціаторів в процесах синтезу світлих НПС ініційованою олігомеризацією фракції C₉ рідких продуктів піролізу у м'яких умовах, що є важливим для зменшення вартості виробництва НПС.

1 Encyclopedia of polymer Sci. and Eng.: Petroleum Resins. Second Ed. / Ed.-in-Chief. J. I. Kroschwitz. – Vol. 7. – P. 761–782. 2. Думский С.Ю., Бутов Г.М., Беляков М.Э. и др. Новая светлая нефтеполимерная смола – заменитель растительных масел и безотходная технология ее получения // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1996. – № 2–3. – С. 6–9. 3. Субтельный Р.О., Дзіняк Б.О., Курташ Ю.А. Ініційована олігомеризація фракції C₉ з використанням N-заміщених амінопероксидів // Четверта всеукраїнська наук. Конф. студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”: Зб. тез. доп. – Київ, 21–21 травня 2003 р. – С. 41. 4. Субтельный Р.О., Дзіняк Б.О., Билоус О.И. Синтез и применение N-замещенных аминпероксидов с трет-бутильным радикалом // Тез. XI Междунар. Конф. по химии органических и элементарноорганических пероксидов “Пероксиды’ 2003”. – М., 2003. – С. 260–261. 5. Бутылина Н.А., Дибриный В.Н., Кочубей В.В. и др. Физико-химические свойства трет.-бутилперекиси-диэтиламинометана и трет.-бутилперекиситетридилметана // Тез. XI Междунар. конф. по химии органических и элементарноорганических пероксидов “Пероксиды’ 2003”. – М., 2003. – С. 40–42. 6. Батог А.Е., Бочарова Ю.Е., Романцевич М.К. Синтез аминпроизводных и сложных эфиров диацетилперекисей // Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. – М.: Химия, 1969. – С. 113–117.