

ТЕХНОЛОГІЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН, ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ НАФТИ ТА ГАЗУ

Р. О. Субтельний, О. М. Оробчук, С. Р. Мельник, Б. О. Дзіняк

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

ЕМУЛЬСІЙНА ОЛІГОМЕРИЗАЦІЯ ВУГЛЕВОДНІВ ФРАКЦІЇ C₉ У ПРИСУТНОСТІ ГІДРОГЕН ПЕРОКСИДУ ТА СТЕАРАТІВ МЕТАЛІВ

© Субтельний Р. О., Оробчук О. М., Мельник С.Р., Дзіняк Б. О., 2018

Описано одержання вуглеводневих смол низькотемпературною емульсійною олігомеризацією вуглеводневої фракції C₉ рідких продуктів піролізу. Встановлено вплив якісного і кількісного складу окисно-відновної системи гідроген пероксид – стеарат металу змінної валентності на перебіг емульсійної олігомеризації. Досліджено вплив солей купруму, стануму, цинку та нікелю стеаринової кислоти. Обрано оптимальну окисно-відновну систему ініціювання, що забезпечує одержання олігомери із найвищим виходом. Визначено залежність виходу і характеристик олігомерів вмісту стеарату стануму у реакційній суміші.

Ключові слова: емульсійна олігомеризація, вуглеводнева фракція, гідроген пероксид, олігомер, окисно-відновна система

R. O. Subtelnyi, O. M. Orobchuk, S. R. Melnyk, B. O. Dzinyak

C₉ FRACTION EMULSION OLIGOMERIZATION IN THE PRESENCE OF HYDROGEN PEROXIDE AND METAL STEERATES

© Subtelnyi R.O., Orobchuk O.M., Melnyk S.R., Dzinyak B.O., 2018

The hydrocarbon resins production by the low-temperature emulsion oligomerisation of the liquid pyrolysis products C₉ hydrocarbon fraction of is described in this article. The influence of qualitative and quantitative composition of the oxidation-reduction system of hydrogen peroxide – metal stearate on the variable valency on the yield of emulsion oligomerization was established. The influence of copper, tin, zinc and nickel salt of stearic acid was investigated. An optimal oxidation-reduction system of initiation were selected to provide an oligomer with the highest yield. It was determined that the dependence of oligomer yield and characteristics of the stearate amount in the reaction mixture.

Key words: emulsion oligomerization, hydrocarbon fraction, hydrogen peroxide, oligomer, oxidation-reduction system

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. У процесі піролізу нафтових фракцій (бензин/дизельне паливо) при виробництві олефінів як побічні продукти одержують значні кількості рідких продуктів піролізу (РПП). Вони є складною сумішшю різноманітних вуглеводнів: олефінів, ароматичних, циклічних, вінілароматичних та інших. Залежно від режиму процесу їх кількість становить 30–35 %мас. РПП, своєю чергою поділяють на легку піролізну смолу (піроконденсат) із температурою кипіння до 473 К, і важку піролізну смолу, що википає при температурах понад 473 К. Загальний вихід піроконденсату становить 80–83 % мас. від кількості РПП. Піроконденсат поділяють на фракції з вужчим інтервалом температур кипіння:

фракція С5 – (303–343 К); фракція С6–8 – (343–423 К) та фракція С9 – (423–473 К). Фракція С9 містить значну кількість (до 60 %мас.) алкенілароматичних та дієнових вуглеводнів, які використовують переважно для одержання олігомерів, відомих як нафтополімерні смоли (НПС) [1]. Такі олігомери поширені у лакофарбових антикорозійних композиціях. Існуючі технології синтезу олігомерів мають низку суттєвих недоліків, тому розроблення нової технології, яка була б їх позбавлена, є важливим і актуальним завданням.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Методи олігомеризації вуглеводневих сумішей технологічно являють собою іонну (каталітичну) та радикальну (ініційовану і термічну) олігомеризацію у розчині. Вуглеводнева фракція є водночас сумішшю мономерів і розчинником (несмолоутворювальні вуглеводні) [1].

Серед промислових методів кваліфікованої переробки вуглеводневих фракцій радикальну олігомеризацію здійснюють за нижчих температур і меншої тривалості порівняно з термічною. Цей метод має перевагу над каталітичною олігомеризацією завдяки відсутності енергозатратної стадії відділення каталізатора від реакційної суміші. Для технології ініційованої олігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції С9 у розчині, що реалізована в промислових умовах, характерним є тривале проведення реакції олігомеризації (8 год) за високої температури (423 К) і достатньо енергоємке виділення цільового продукту (олігомеру) [1, 2]. При цьому вихід продукту коливається в межах 30–35 % мас.

Використання методу емульсійної олігомеризації вуглеводнів фракції С9 передбачає проведення олігомеризації реакційноздатних мономерів фракції С9 у водному середовищі з використанням ініціаторів, розчинних у воді. Цей метод відрізняється невисокою температурою проведення процесу (303–333 К) та спрощує виділення цільового продукту. Отримані вуглеводневі смоли (олігомери) характеризуються невисоким показником кольору [2, 3].

Розроблено двостадійний метод [4] синтезу олігомерів на основі фракції С9:

- перша стадія – низькотемпературна дисперсійна (емульсійна/суспензійна) олігомеризація (303–353 К). На цьому етапі в реакцію олігомеризації вступають переважно стиренові мономери та його похідні. В залишковій реакційній суміші присутні висококиплячі реакційноздатні дициклопентадієн, інден, залишковий стирен і α -метилстирен. На цій стадії одержують стиреновий олігомер. Дані спектроскопічних аналізів зразків олігомерів та хроматографічних аналізів дистилатів показують, що олігомери, одержані дисперсійною олігомеризацією, містять переважно стирен-вінілтолуєнові ланки;

- друга стадія – доолігомеризація ($T = 453$ К) у розчині непрореагованих залишків фракції С9 дисперсійної олігомеризації, збагачених дициклопентадієном (ДЦПД) та індемом з подальшим одержанням олігомерів з вищим показником кольору.

Особливістю низькотемпературної емульсійної олігомеризації є те, що при умовах процесу цінний компонент фракції ДЦПД не олігомеризується. Як відомо, ДЦПД не вступає у реакцію радикальної полімеризації і є малоактивним у процесах кополімеризації. Реакційноздатним у таких реакціях є його мономер – циклопентадієн. За температур 453–463 К мономеризація ДЦПД з утворенням двох реакційноздатних циклопентадієнових мономерів (реакція ретродієнового синтезу Дільса–Альдера).

Основними смолоутвірними компонентами під час олігомеризації в емульсії є стирен і ДЦПД (~18 %мас.), незначна частка в суміші припадає на вінілтолуєни і α -метилстирен, які належать до одного гомологічного ряду зі стиреном. Тому реакційна здатність вінілтолуєнів, α -метилстирену, а також алілбензенів наближається до реакційної здатності стирену. Присутність в індені циклопентенового зв'язку зумовлює наближеність його реакційної здатності до реакційної здатності ДЦПД.

Встановлено [5–7], що температура та концентрація ініціатора відносно незначно впливають на перебіг емульсійної олігомеризації.

Емульсійна полімеризація у присутності емульгаторів першого роду (утворюють емульсію типу “олія у воді”) відбувається у присутності водорозчинних ініціаторів (персульфат калію,

персульфат амонію, гідроген пероксид тощо). Одним із варіантів є олігомеризація присутності редокс-систем зг окисно-відновних ініціюючих систем. Відомо, що окисно-відновне ініціювання є ефективнішим за термічне, збільшує швидкість полімеризації, а редокс-системи можна застосовувати за невисоких температур [8].

Мета роботи: визначення основних закономірностей низькотемпературної олігомеризації в емульсії суміші вуглеводнів фракції C₉ РПП з використанням окисно-відновної системи гідроген пероксиду та стеаратів металів.

Виклад основного матеріалу і обговорення результатів. Запропоновано технологію олігомеризації в емульсії ненасичених вуглеводнів фракції C₉ рідких продуктів піролізу дизельного палива. Цей метод дає змогу суттєво знизити температуру процесу та тривалість реакції порівняно із існуючими радикальними методами синтезу вуглеводневих смол на основі фракцій побічних продуктів піролізу нафтової сировини [3, 5].

Сировина – фракція C₉ РПП дизельного палива (бромне число – 68 г Br₂/100г; густина – 936 кг/м³; вміст ненасичених сполук 47,4 %мас; зокрема стирен – 16,5 %; дициклопентадієн – 13,6 %; вінілтолуєни – 6,1 %; інден 6,9 %; алілбензен – 1,3 %; метилінден – 1,0 %; α-метилстирен 2,0 %).

Враховуючи, що ДЦПД не вступає за умов процесу у реакцію, вміст смолотвірних компонентів фракції становить 33,8 %мас. %

Емульсійну олігомеризацію вуглеводнів фракції C₉ проводили у тригорлій колбі, оснащений роторною мішалкою. Після завантаження реагенти інтенсивно перемішували за допомогою роторної мішалки (інтенсивність перемішування – Re = 10120) і одночасно нагрівали до заданої температури (303 К) впродовж 3 год. Після 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 (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 одержували олігомер. Олігомери після центрифугування та дистиляції об'єднували та розраховували вихід.

Для одержаного олігомеру визначали середню молекулярну масу (кріоскопічний метод, розчинник – бензен), температуру розм'якшення (методом “кільця і кульки”) і показник кольору (за йодометричною шкалою).

Дослідження проводили за таких умов та рецептур реакційної суміші емульсійної олігомеризації:

- концентрація емульгатора Е-30 (суміш лінійних алкансульфонатів із довжиною вуглецевого ланцюга – C₁₅, із загальною формулою R-SO₃Na, де R відповідає вуглецевому ланцюгу із середньою довжиною C₁₅)- 0,7 % мас. (у перерахунку на дисперсійне середовище – воду);

- концентрація ініціатора – 1,0 % мас. (у перерахунку на дисперсну фазу – фракцію C₉);
- концентрація стеаратів металів – 1,0 %мас. (у перерахунку на дисперсну фазу – фракцію C₉);

- об'ємне співвідношення [фракція C₉] : [вода] = [1:2];
- температура реакції – 303 К;
- тривалість реакції – 3 години;
- інтенсивність перемішування – Re = 10120.

З метою дослідження емульсійної олігомеризації фракції C₉ у присутності редокс-систем як компоненти окисно-відновних ініціюючих систем для дослідження використано такі солі стеаринової кислоти:

- стеарат купруму $\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$ – Cu-St_2 ,
- стеарат стануму $\text{Sn}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$ – Sn-St_2 ,
- стеарат нікелю $\text{Ni}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$ – Ni-St_2 ,
- стеарат цинку $\text{Zn}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$ – Zn-St_2 .

Для порівняння використано ініціювання гідроген пероксидом.

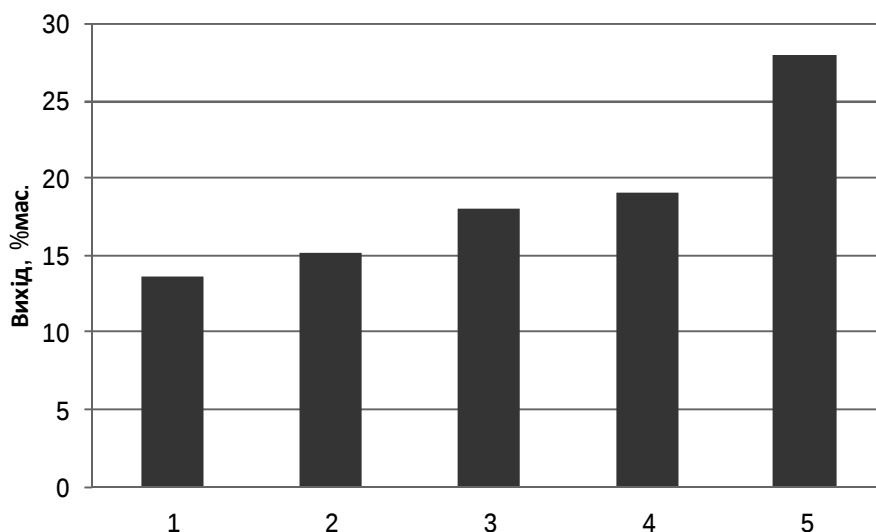


Рис.1 Залежність виходу олігомерів від кількісного складу природи стеарату металу
 $(T=303\text{ K}; \tau=3\text{ год}; [\text{фр. } \text{C}_9:\text{вода}]\div[1:2]; \text{Re}=10120; \text{C}_{\text{In}}=1,0\text{ \%мас.}; \text{C}_{\text{Em}}=0,7\text{ \%мас.}; \text{C}_{\text{Me-St}}=1,0\text{ \%мас.})$;
 1 – H_2O_2 ; 2 – $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ni-St}_2$; 3 – $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Zn-St}_2$; 4 – $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cu-St}_2$; 5 – $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sn-St}_2$

Як видно з гістограми, зображеної на рис. 1, найвищого виходу олігомеру (28,0 %мас.) досягнуто із використанням окисно-відновної системи стеарат стануму – гідроген пероксид. Використання окисно-відновних систем із солями Ni та Cu забезпечує одержання олігомерів із виходом 15,2 та 19,0 %мас, відповідно. Невисокий вихід олігомеру за використання стеарату нікелю ймовірно пояснюється його поганою розчинністю у реакційній суміші та швидким розшаруванням емульсії. Роль стеарату цинку у прирості виходу олігомеру (порівняно із ініціюванням гідроген пероксидом), ймовірно, полягає лише в емульгуючій дії, оскільки цинк не є металом змінної валентності і не дає змоги створити окисно-відновну систему.

Таблиця 1

Залежність характеристик олігомерів від якісного складу окисно-відновної системи
 $(T=303\text{ K}, \tau=3\text{ год}, [\text{фракція } \text{C}_9:\text{вода}]\div[1:2]; \text{Re} = 10120 \text{ C}_{\text{ініціатор}} = 1,0\text{ \%мас.};$
 $\text{C}_{\text{емульгатор}}=0,7\text{ \% мас}; \text{C}_{\text{Me-St}}=1,0\text{ \% мас.})$

Характеристика	Ініціатор				
	H_2O_2	$\text{Ni-St} + \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Zn-St} + \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Cu-St} + \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Sn-St} + \text{H}_2\text{O}_2$
Молекулярна маса (кріоскопія)	650	660	640	645	650
Температура розм'якшення, К	348	350	346	345	348
Колір за йодометричною шкалою, мг $\text{I}_2/100\text{ мл}$	20	30	20–30	30	20–30

Аналізуючи дані, наведені у табл. 1, можна стверджувати, що використання стеаратів металів і гідроген пероксиду не впливає на характеристики олігомерів.

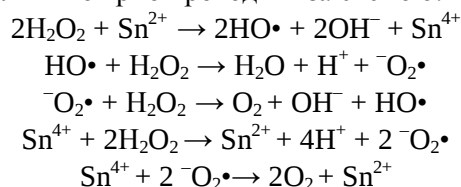
Із досліджених стеаратів металів для встановлення впливу відсоткового вмісту окисно-відновної системи на перебіг емульсійної олігомеризації обираємо стеарат стануму, що дає змогу одержати олігомери із найвищим виходом. Досліджено процес за різного вмісту у реакційній суміші стеарату стануму (в перерахунку на дисперсну фазу – фракцію C_9).



Рис.2 Залежність виходу олігомерів від концентрації окисно-відновної системи стеарат стануму – гідроген пероксид ($T=303\text{ K}$; $\tau=3\text{ год}$; [фракція C_9 :вода] $\div[1:2]$; $Re=10120$; $C_{In}=1,0\text{ \%мас.}$; $C_{Em}=0,7\text{ \%мас.}$)

На основі представлених даних можна стверджувати, що підвищення концентрації стеарату стануму у реакційній суміші позитивно впливає на процес, про що свідчить зростання виходу олігомеру. Так, за використання $0,1\text{ \%мас.}$ стеарату стануму приріст виходу олігомеру – $5,6\text{ \%мас.}$ (з $13,6$ до $19,2\text{ \%мас.}$). Подальше підвищення вмісту стеарату стануму корелює із приростом виходу олігомеру. За максимального вмісту стеарату стануму – $1,0\text{ \%мас.}$ вихід становить $28,0\text{ \%мас.}$ У цьому випадку приріст виходу олігомеру при ініціюванні окисно-відновною системою становить $14,4\text{ \%мас.}$ (порівняно з ініційованою гідроген пероксидом). Враховуючи, що вміст смоловірних компонентів фракції становить $33,8\text{ \%мас.}$, можна стверджувати, що середня конверсія вуглеводнів становить $\sim 83\text{ \%}$. Характер кривої вказує на кореляцію приросту виходу олігомеру із підвищенням вмісту стеарату стануму, однак це пов'язано із складністю очищення вуглеводневої смоли від солі.

Процес утворення радикалів ймовірно проходить за схемою:



У присутності мономеру радикали $HO\cdot$ реагують за реакцією:



Таблиця 2

Залежність характеристик олігомерів від концентрації стеарату стануму ($T=303\text{ K}$; $\tau=3\text{ год}$; [фракція C_9 :вода] $\div[1:2]$; $Re=10120$; $C_{In}=1,0\text{ \%мас.}$; $C_{Em}=0,7\text{ \%мас.}$)

Характеристика	Концентрація стеарату стануму, %мас. (у перерахунку на дисперсну фазу – фракцію C_9)				
	-	0,25	0,50	0,75	1,00
Молекулярна маса (кріоскопія)	650	640	650	645	650
Температура розм'якшення, К	348	346	348	346	348
Колір за йодометричною шкалою, мг $I_2/100\text{ мл}$	20	20	20–30	20–30	20–30

Наведені у табл. 2 дані свідчать про те, що стеарат стануму у реакційній суміші не впливає на показники вуглеводневої смоли. Значення середньої молекулярної маси, температура розм'якшення та показники кольору олігомера, одержаного із використанням окисно-відновної системи, зіставимі із характеристиками олігомера, одержаного ініційованою гідроген пероксидом олігомеризацією.

Висновки. Емульсійною олігомеризацією суміші вуглеводнів фракції C₉ рідких продуктів піролізу одержано вуглеводневу смолу (стиреновий олігомер). Для ініціювання використано окисно-відновну систему гідроген пероксиду та стеаратів металів. Встановлено, що найвищого виходу вуглеводневої смоли досягають із використанням окисно-відновної системи стеарат стануму – гідроген пероксид.

1. Дзіняк Б. О. Наукові основи і технологія коолігомерів з побічних продуктів піролізу вуглеводнів: автореф. дис. ... д-ра техн. наук.: спец. 05.17.04 / Б. О. Дзіняк // Нац. ун-т "Львівська політехніка". – Львів, 2013. – 40 с. 2. Фуч У. В. Коолігомеризація в емульсії суміші ненасичених вуглеводнів побічних продуктів піролізу: автореф. дис. ... канд. техн. наук: спец. 05.17.04 "Технологія продуктів органічного синтезу" / У. В. Фуч. – Львів, 2016. – 21с. 3. Міміна Н.Є., Заїченко О. С., Братичак М. М., Політікова Л. Г. Водно-дисперсійні плівкоутворювачі на основі кополімерів ненасиченої фракції C₉ термолізу нафти. Синтез та властивості // Хімічна промисловість України, 2006. – № 3. – С. 14–17. 4. Двостадійний спосіб ініційованої коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉ / О. М. Оробчук, Р. О. Субтельний, З. Ю. Мареш, Б. О. Дзіняк // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – № 787. – С. 154–159. 5. Коолігомеризація в емульсії вуглеводнів фракції C₉ з використанням персульфату калію / Р. О. Субтельний, У. В. Фуч, Л. В. Ревенко, Б. О. Дзіняк // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013.- № 761. – С.209–212. 6. Фуч У. В. Вивчення впливу природи емульгатора на процес коолігомеризації в емульсії вуглеводневої фракції / У. В. Фуч, Б. О. Дзіняк, Р. О. Субтельний // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2015. – № 4/6 (65). – С. 54 – 57. 7. The effect of pH on emulsion polymerization of styrene in the presence of an amphoteric emulsifier / K. Kato, H. Kondo, M. Takeda et al // Colloid and Polymer Science. – 1987. – Vol. 265(11), – P. 950–956. 8. Redox for Main Polymerization of Emulsion Polymers / P. Fithian, M. O'Shaughnessy, M. Lubik, S. Mark // PCI magazine. – 2017. – P. 24–30.