

Ю.А. Курташ, Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк  
Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра технології органічних продуктів

## ПЕРЕРОБКА ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ ВИРОБНИЦТВА ЕТИЛЕНУ

© Курташ Ю.А., Субтельний Р.О., Дзіняк Б.О., 2011

**Наведено результати досліджень коолігомеризації суміші ненасичених вуглеводнів фракції C<sub>9</sub> піролізу дизельного палива у присутності олігопероксидів. Встановлено основні закономірності, досліджено можливість інтенсифікації процесу коолігомеризації шляхом використання суміші ініціаторів з різною термічною стійкістю.**

**Ключові слова:** виробництва етилену, дизельне паливо.

**The results of investigation of synthesis of cooligomers by unsaturated hydrocarbons of fraction C<sub>9</sub> oligomerization in the presence of oligoperoxide initiators are presented. The major patterns of the process have been investigated, investigated the possibility of process cooligomerization by using mixtures of initiators with different thermal stability.**

**Key words:** productions of etilenu, fuel-oil.

**Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Етилен – найпростіший і найважливіший представник ряду ненасичених вуглеводнів, надзвичайно важливий в промисловості. Основною сировиною для його отримання є продукти нафто- та газопереробки. Вихід етилену становить 30 мас. %. Одночасно утворюється пропілен і рідкі продукти піролізу (РПП), зокрема фракції C<sub>5</sub>, C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub>.

Рідкі продукти використовуються як сировина для виділення сольвентної фракції, ароматичних вуглеводнів, яка використовується в якості розчинника. З впровадження на ТОВ "Карпатнафтохім" новітньої технології гідрування фракції C<sub>4</sub>/C<sub>5</sub>, вдалось значно скоротити витрати сировини, що дозволило істотно знизити собівартість продукції, але питання ефективного використання фракцій C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub> залишається відкритим.

Одним із шляхів є використання РПП для одержання на їх основі коолігомерів, так званих нафтополімерних смол (НПС), методами радикальної та йонної коолігомеризації. Властивості отриманих коолігомерів залежать від складу сировини, методу та умов проведення коолігомеризації.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Одержання НПС здійснюють коолігомеризацією ненасичених вуглеводнів, що містяться у нафтовій сировині як йонною (каталітична), так і радикальною (термічна та ініційована) коолігомеризацією [1]. Одержувані таким способом коолігомери, як правило, не містять жодних функціональних груп.

Покращення якості та експлуатаційних характеристик НПС можна досягти їх модифікацією. Модифіковані НПС можуть бути отримані модифікацією вихідної сировини, модифікацією готових НПС або на стадії їх синтезу. Останній спосіб є найекономічнішим, оскільки не вимагає внесення істотних змін у технологію виробництва.

До модифікованих, насамперед, належать смоли, які містять епоксидні, гідроксильні, карбоксильні групи, малеїнізовані тощо [2–5].

Нині найдоступнішим методом модифікації є карбоксилювання НПС, яке здійснюється взаємодією смол з ненасиченими карбоновими кислотами або їх ангідридами [6].

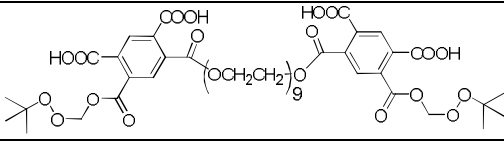
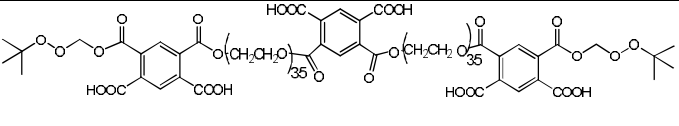
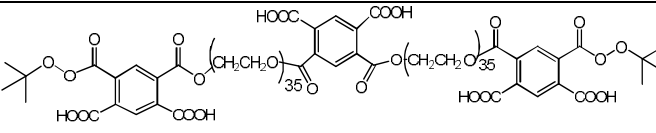
З метою підвищити вихід коолігомеру проводились дослідження з інтенсифікації коолігомеризації. Однією з можливостей підвищення виходу НПС є використання суміші ініціаторів з різною температурою розкладу.

**Мета роботи.** Мета роботи полягає у встановленні закономірностей коолігомеризації суміші ненасичених вуглеводнів фракції С<sub>9</sub> РПП в присутності олігопероксидів, встановлення оптимальних умов виконання процесу.

**Об'єкт дослідження.** Як сировину для одержання коолігомерів використовували фракцію С<sub>9</sub> рідких продуктів піролізу дизельного палива з такими фізико-хімічними характеристиками: густина – 945 кг/м<sup>3</sup>, бромне число – 41,67 г Br<sub>2</sub>/100 г, вміст ненасичених сполук – 40,21 мас. %, зокрема стиrolу – 4,53 %, дициклопентадієну (ДЦПД) – 12,78 %, індену та метилінденів – 4,91 %.

Як ініціатор використовували олігомерні пероксиди (ПМПЕГ-9, ПМПЕГ-35, ППЕГ-35) одержані конденсацією поліетиленгліколю – 9 (35), *трет*-бутилгідропероксиду (*трет*-бутилпероксиметанолу) та піромелітового диангідриду. Для порівняння використовувався промисловий ініціатор ди-*трет*-бутилпероксид та *трет*-бутилпероксиметанол.

### Структурні формули та основні фізико-хімічні характеристики використовуваних пероксидів

<p>ПМПЕГ-9: Мг – 1091 г/моль; активний кисень – 4,1 %, T<sub>розкладу</sub> – 408 К.</p>	
<p>ППЕГ-35: Мг – 3944 г/моль; активний кисень – 0,8 %, T<sub>розкладу</sub> – 451 К.</p>	
<p>ПМПЕГ-35: Мг – 4028 г/моль; активний кисень – 1,8 %, T<sub>розкладу</sub> – 408 К.</p>	

**Обговорення результатів дослідження.** Коолігомеризацію ненасичених вуглеводнів фракції С<sub>9</sub> проводили в герметично закритих гільзах з нержавіючої сталі, які поміщені в термостат у середовищі інертного газу (азоту). Непрореаговані вуглеводні відділяли атмосферою та вакуумною (тиск 40–50 кПа) дистиляцією.

За результатами проведеного диференційно-термічного аналізу (ДТА) олігомерного ініціатора вибрали досліджуваний інтервал температур коолігомеризації 423–473 К [7], при концентрації ініціатора 0,005–0,042 моль/л. Тривалість коолігомеризації 6 год.

З наведених результатів видно (рис. 1), що зі зростанням температури від 448 до 498 К та концентрації ініціатора від 0,005–0,042 моль/л ненасиченість коолігомеризат змінюється. Це можна спостерігати за зміною бромного числа. До температури 478 К ненасиченість зменшується. Це пов'язано з витратою ненасичених зв'язків вуглеводнів у реакції коолігомеризації. Починаючи від температури 478 К, спостерігається зростання ненасиченості коолігомеризату, що можна пояснити мономеризацією дициклопентадієну та утворенням двох молекул циклопентадієну, які відтак утворюють олігомери циклопентадієну [8].

Вихід коолігомерів (рис. 2) зростає при збільшенні концентрації ініціатора у всьому досліджуваному інтервалі температур. Причому, зі зростанням температури проведення процесу приріст виходу у кожному наступному з досліджуваних інтервалів зменшується. Так приріст виходу в температурному інтервалі 458–468 К становить 4,4–5,2 мас. %, в інтервалі 468–478 К – 1,3–2,9 мас. %, а в інтервалі 478–488 К – 0,5–2,7 мас. %. Зменшення молекулярної маси отриманих коолігомерів від 810 до 650 (табл. 1) при T = 473 К зі збільшенням концентрації ініціатора від 0,005 до 0,026 моль/л відбувається у зв'язку з рекомбінацією радикалів і як наслідок – утворення низькомолекулярних сполук.

З отриманих результатів видно, що вищих значень виходу коолігомерів вдається досягнути тільки за рахунок збільшення концентрації ініціатора та підвищення температури коолігомеризації.

Тому розглядалася можливість підвищення виходу коолігомеру шляхом використання суміші ініціаторів з різною термічною стійкістю.

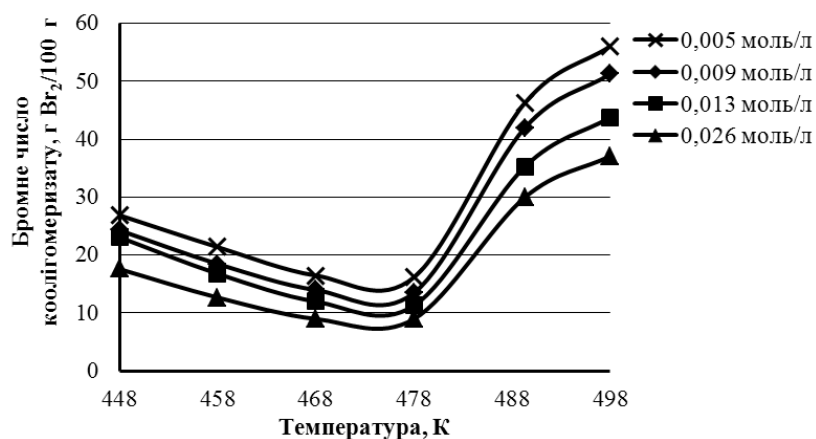


Рис. 1. Залежність бромного числа кооплігомеризату від температури та концентрації ініціатора ( $\tau=6$  год)

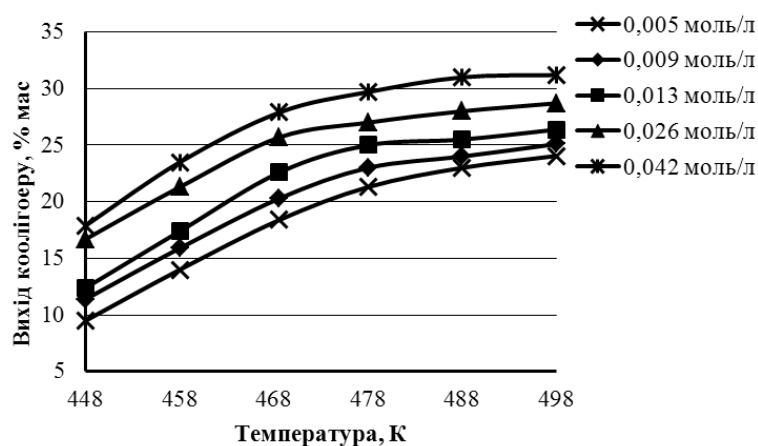


Рис. 2. Залежність виходу кооплігомеру від температури та концентрації ініціатора ( $\tau=6$  год)

Таблиця 1

**Залежність фізико-хімічних властивостей НПС  
від температури кооплігомеризації та концентрації ініціатора ПМПЕГ-9  
( $\tau=6$  год)**

Назва показника	Температура, К		
	448	473	498
	$C_{\text{ініц.}} = 0,005$ моль/л		
Температура розм'якшення, К	355	354	352
Колір за ЙМШ, мг I <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup>	80	90	90
Молекулярна маса	850	810	780
	$C_{\text{ініц.}} = 0,009$ моль/л		
Температура розм'якшення, К	353	351	355
Колір за ЙМШ, мг I <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup>	80	110	120
Молекулярна маса	760	720	700
	$C_{\text{ініц.}} = 0,013$ моль/л		
Температура розм'якшення, К	352	353	353
Колір за ЙМШ, мг I <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup>	90	110	120
Молекулярна маса	730	695	660
	$C_{\text{ініц.}} = 0,026$ моль/л		
Температура розм'якшення, К	354	355	353
Колір ЙМШ, мг I <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup>	100	110	120
Молекулярна маса	680	650	630

Для досліджень використовували олігопероксиди ПМПЕГ-9 і ГППЕГ-35 та пероксиди ДТБП і ТБГП (концентрація ініціатора 0,009 моль/л). Також готували двокомпонентні суміші олігопероксидів з ДТБП і ТБГП (концентрація кожного пероксиду у суміші – 0,0045 моль/л).

Коолігомеризацію фракції C<sub>9</sub> рідких продуктів піролізу дизельного палива проводили протягом 6 год при температурі 473 К. Ініціатор (суміш ініціаторів) у вигляді 10 %-го розчину додавали на початку реакції.

За результатами досліджень встановлено (рис. 3), що використання суміші двох ініціаторів, які мають різну термічну стійкість (ГППЕГ-35 + ДТБП, ГППЕГ-35 + ТБГП, ПМПЕГ-9 + ДТБП, ПМПЕГ-9 + ТБГП) дозволяє одержувати НПС з вищим виходом, ніж у разі використання індивідуальних ініціаторів. Під час використання сумішей ПМПЕГ-35+ДТБП, які мають близькі температури термолізу, значення виходу НПС невисокі. Найвищий вихід НПС – 29,7 % мас. досягається під час використання суміші ГППЕГ-35 (0,0045 моль/л) та ДТБП (0,0045 моль/л).

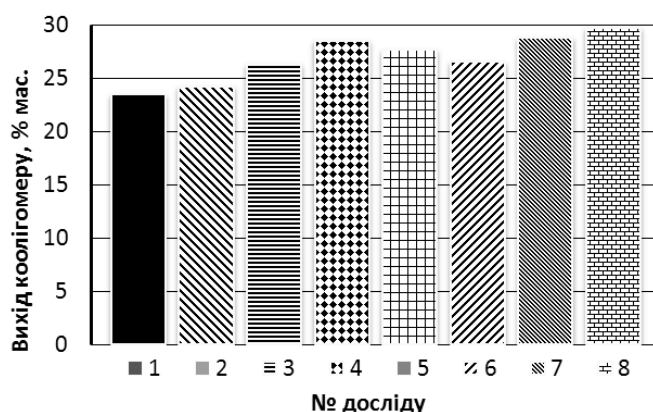


Рис. 3. Залежність виходу коолігомеру від природи ініціатора:  
 1 – ПМПЕГ-9; 2 – ГППЕГ – 35; 3 – ТБГП; 4 – ДТБП; 5 – ПМПЕГ – 9 + ТБГП;  
 6 – ПМПЕГ – 9 + ДТБП; 7 – ГППЕГ-35 + ТБГП; 8 – ГППЕГ – 35 + ДТБП

Як видно з отриманих даних (табл. 2), ненасиченість одержаних коолігомерів змінюється незначно і зменшується під час використання ініціаторів з вищою температурою розкладу, що свідчить про зростання ступеня коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C<sub>9</sub>. Аналогічну залежність спостерігаємо і для молекулярної маси: так значення молекулярної маси використовуючи ініціатор ГППЕГ-35, становить 580, що є на 40 і 60 більше, ніж під час використання ініціаторів ПМПЕГ-9 та ТБГП і ДТБП, відповідно. Таку саму залежність спостерігаємо і для сумішей, які містять олігопероксид ГППЕГ-35 (дослід 7 і 8).

Таблиця 2

**Залежність фізико-хімічних властивостей коолігомерів від природи ініціатора**

( $C_{\text{ініц}} = 0,009$  моль/л,  $T = 473$  К,  $\tau = 6$  год)

Показник	№ дослідю							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Температура розм'якшення, К	351	350	352	351	351	350	351	351
Колір за ЙМШ, мг J <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup>	100	110	80	80	90	90	100	100
Бромне число, г Br <sub>2</sub> /100 г	17,1	14,3	12,5	11,8	15,2	14,8	13,4	13,0
Кислотне число, мг КОН / г	9,5	14,0	0	0	4,6	4,7	6,7	6,4
Молекулярна маса	540	580	520	520	530	540	550	560

Щодо значення кислотного числа, то, використовуючи суміш ініціаторів олігопероксид + ДТБП (ТБГП), воно є меншим, ніж у разі використання як ініціаторів процесу ПМПЕГ-9 і ГППЕГ-35.

**Висновки.** Підсумовуючи результати проведеної серії дослідів, можемо зробити висновок, що використання суміші ініціаторів з різною термічною стійкістю дає можливість підвищити вихід коолігомеру від 23,5 мас. %, у разі використання олігопероксиду ПМПЕГ-9 до 27,7 мас. %, у разі використання разом з олігопероксидом ПМПЕГ-9 пероксиду ТБПІ. Використання суміші ініціатора ГППЕГ-35 і ДТБП дає вищий приріст виходу у зв'язку з більшою масовою витратою олігопероксиду.

1. Думський Ю.В. *Хімія і технологія нафтополімерних смол* / Ю.В. Думський, Б.И. Но, Г.М. Бутов. – М.: Хімія, 1999. – 312 с. 2. Bratychak M. *Synthesis and characterization of petroleum resins with epoxy groups* / Michael Bratychak, Witold Brostow, Oleg Grynyshyn [and others] // *Materials Research Innovations*. – 2003. – Vol. 7, № 3. – P. 167–171. 3. Грыньшин О.Б. *Нефтополімерные смолы с гидроксильными группами, модифицированные стиролом и малеиновым ангидридом, и блоксополимеры на их основе* / О.Б. Грыньшин, М.Б. Гагин, М.Н. Братычак // *Материалы 4 междунар. конф. „Химия нефти и газа”*. – Томск, 2000. – С. 333–336. 4. Дзіняк Б.О. *Синтез карбоксилемісних нафтополімерних смол з використанням ненасичених карбонових кислот* / Б.О. Дзіняк, Д.Б. Кічура, Н.І. Березовська // *Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”*. – 2001. – № 426: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 81–84. 5. Chernaya A.N. *Modification of petroleum polymer resin from C<sub>9</sub> fraction with maleic acid and application to protecting treatment of wood* / A.N. Chernaya, O.N. Filimonova, S.S. Nikulin // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2007 – Vol. 80, № 12. – P. 2169–2173; 6. Lesnyak V.P. *Radical copolymerization of the C<sub>9</sub> hydrocarbon fraction of liquid pyrolysis products with maleic anhydride* / V.P. Lesnyak, D.I. Shiman, L.V. Gaponik [and others] // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2007. – Vol. 80, № 5. – P. 822–827; 7. Курташ Ю.А. *Одержання НПС з використанням олігопероксидів* / Ю.А. Курташ, В.В. Кочубей, Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2009. – № 4. – С. 114–118. 8. Фельдблум В.Ш. *Синтез и применение непредельных циклических углеводородов* / В.Ш. Фельдблум. – М: Хімія, 1982. – 208 с.

УДК 678.747

Г.Я. Магорівська\*, Б.О. Дзіняк

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра технології органічних продуктів

\* Львівський інститут економіки і туризму,  
кафедра харчових технологій та ресторанної справи

## ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ РАДИКАЛЬНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ДИЦИКЛОПЕНТАДІЄНУ

© Магорівська Г.Я., Дзіняк Б.О., 2011

**Вивчено кінетику полімеризації одного з основних смолоутворюючих компонентів фракції C<sub>9</sub> – дициклопентадієну (ДЦПД). Встановлено основні кінетичні параметри процесу.**

**Ключові слова:** кінетика полімеризації, смолоутворюючі компоненти фракції C<sub>9</sub>.

**The article is dedicated to the investigation the process of polymerization kinetics the one of fundamental principal component in C<sub>9</sub> fraction – dicyclopentadien. The principal kinetic parameters the process have been established.**

**Key words:** kinetics of polymerization, smoloutvoryuyuchi components of faction of S9.

**Постановка проблеми.** Основною сировиною для одержання нафтополімерних смол (НПС) є побічні продукти етиленових виробництв, зокрема, так звана фракція C<sub>9</sub> (t<sub>к</sub> = 423 – 463 K), у якій сконцентровані, в основному, алкенілароматичні вуглеводні (стирол, α-метилстирол, вінілтолуол), а також