СЕКЦІЯ ХІМІЇ
ТА ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Науковий керівник – д.т.н., проф. В. Й. Скорохода

О. Боднар
Науковий керівник – к.т.н., доц. Р. О. Субтельний

ЕМУЛЬСІЙНА ОЛІГОМЕРИЗАЦІЯ ФРАКЦІЇ С9 ІНІЦІЙОВАНА РЕДОКС СИСТЕМОЮ

У процесі піролізу бензину та дизельного палива при виробництві олефінів як побічні продукти одержують значні кількості (30-35 %мас) рідких продуктів піролізу (РПП). Вони є складною сумішшю різноманітних вуглеводнів: олефінів, ароматичних, циклічних, вініларомaтичних та інших. РПП у свою чергу фракціонують, і виділяють, зокрема, фракцію С9 (423...473 К) яка використовується, в основному, для одержання олігомерів, відомих під назвою нафтополімерні смоли (НПС).

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

- концентрація емульгатора Е-30 (суміш лінійних алкансульфонатів з довжиною вуглецевого ланцюга – C_{15}, із загальною формулою $R\text{-}SO_3Na$, де R – відповідає вуглецевому ланцюгу із середньою довжиною C_{15})- 0,7 % мас. (у перерахунку на дисперсійне середовище – воду),
- концентрація ініціатора – 1,0 % мас. (у перерахунку на дисперсну фазу – фракцію C_9),
- концентрація стеаратів металів – 1,0 %мас. (у перерахунку на дисперсну фазу – фракцію C_9),
- об`ємне співвідношення [фракція C_9] : [вода] = [1:2],
- температура реакції – 303 К,
- тривалість реакції 3 – години,
- інтенсивність перемішування – Re = 10120.

З метою дослідження емульсійної олігомеризації фракції C_9 у присутності редокс-систем в якості компонентів окисно-відновних ініціюючих систем для дослідження були використані наступні солі стеаринової кислоти:

- стеарат купруму $Cu(C_{18}H_{35}O_2)_2$ – $Cu\text{-}St_2$,
- стеарат станууму $Sn(C_{18}H_{35}O_2)_2$ – $Sn\text{-}St_2$,

– стеарат нікелю $Ni(C_{18}H_{35}O_2)_2$ – $Ni\text{-}St_2$,
– стеарат цинку $Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2$ – $Zn\text{-}St_2$.

Для порівняння використано ініціювання гідроген пероксидом.

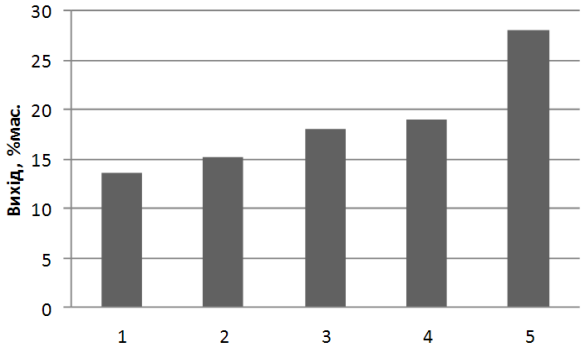

Рис. 1. Залежність виходу олігомерів від кількісного складу природи стеарату металу (T=303 К; τ=3 год; [фр. С9:вода]÷[1:2]; Re=10120; $C_{Ін}$=1,0 %мас.; $C_{Ем}$=0,7 % мас.; $C_{Me\text{-}St}$=1,0 % мас.).
1– H_2O_2; 2 – $H_2O_2/Ni\text{-}St_2$; 3 – $H_2O_2/Zn\text{-}St_2$; 4 – $H_2O_2/Cu\text{-}St_2$; 5 – $H_2O_2/Sn\text{-}St_2$

Як видно з гістограми представленої на Рис.1, найвищий вихід олігомеру (28,0 %мас.) досягається при використанні окисно-відновної системи стеарат станум – гідроген пероксид. Використання оксино-відновних систем із солями Ni та Cu забезпечує одержання олігомерів із виходом 15,2 та 19,0 %мас, відповідно. Невисокий вихід олігомеру при використанні 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 у емульгуючій дії, оскільки цинк не є металом змінної валентності і не дозволяє створити окисно-відновну систему.

Процес утворення радикалів ймовірно проходить за схемою:

$$2H_2O_2 + Sn^{2+} \rightarrow 2HO\bullet + 2OH^- + Sn4^+$$
$$HO\bullet + H_2O_2 \rightarrow H_2O + H^+ + {}^-O2\bullet$$
$${}^-O2\bullet + H_2O_2 \rightarrow O_2 + OH^- + HO\bullet$$
$$Sn4^+ + 2H_2O_2 \rightarrow Sn^{2+} + 4H^+ + 2\,{}^-O2\bullet$$
$$Sn^{4+} + 2\,{}^-O_2\bullet \rightarrow 2O_2 + Sn^{2+}$$

Синтезовані олігомери відповідають вимогам ТУ У 6-05743160.020-99 на смолу нафтополімерну лакофарбову синтетичну.