

ОДЕРЖАННЯ КАРБОКСИЛВМІСНИХ ОЛІГОМЕРІВ НА ОСНОВІ ФРАКЦІЙ C₅ РІДКИХ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ

© Кічура Д. Б., Дзіняк Б. О., 2018

Запропоновано процес олігомеризації ненасичених вуглеводнів фракцій C₅ рідких продуктів піролізу у присутності термічно стійкого пероксидного ініціатора. Фракція C₅ містить цінні ненасичені сполуки, які мають високу реакційну здатність й легко піддаються олігомеризації. Встановлено залежність виходу та фізико-хімічних характеристик синтезованих на основі диалілфталату олігомерів від концентрації ініціатора, температури і тривалості процесу.

Ключові слова: олігомеризація, фракція, диалілфталат, ініціатор, олігомер.

D.B. Kichura, B.O. Dzinyak

OBTAINED CARBOXYLCONTAINED OLIGOMERS ON THE BASE C₅ FRACTION LIQUID PRODUCTS OF PYROLYSIS

© Kichura D.B., Dzinyak B.O., 2018

The paper is devoted to the oligomerization process of unsaturated hydrocarbons fractions are contained in C₅ fractions of liquid products of pyrolysis in the presence of the peroxides initiator with high integral procedural decomposition temperature. Fraction C₅ contains valuable unsaturated compounds, which have high reactivity and are easily subjected to oligomerization. The dependence of the yield, physical and chemical characteristics synthesized on the base of dualilphtalat olygomers from the quantity of initiators, the temperature and the duration of process has been investigated.

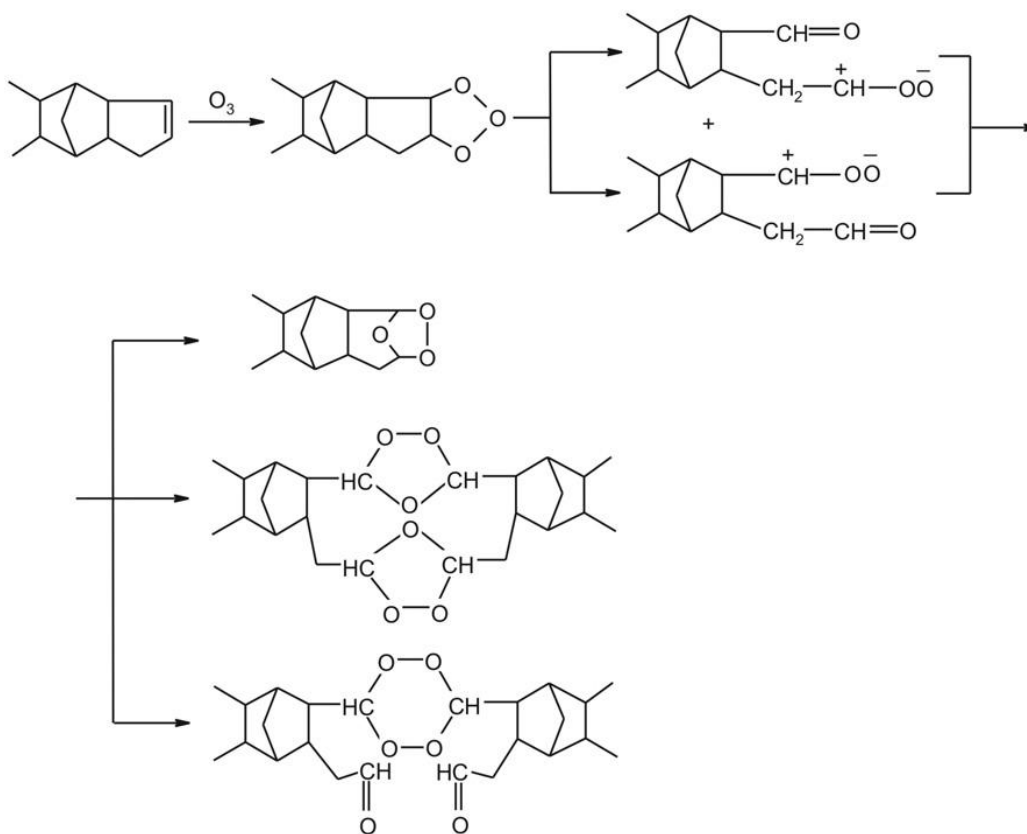
Key words: oligomerization, fraction, dualilphtalat, initiator, oligomer.

Постановка проблеми. Аліфатичні вуглеводневі олігомери почали отримувати ще у 1960 р. каталітичною олігомеризацією та застосовувати як пластифікуючі домішки до натуральних та синтетичних каучуків через значний вміст ненасичених зв'язків. Через дефіцит полімерних матеріалів з карбоксильними групами знайдено багато можливостей для їх синтезу на основі дешевої нафтохімічної сировини. Основні нафтопереробні й нафтохімічні підприємства мають багатотоннажні відходи процесів вторинної переробки нафти та її фракцій, – так звані рідкі продукти піролізу (РПП). Використовуючи олігомеризацію таких фракцій, отримують низькомолекулярні вуглеводневі олігомери – так звані вуглеводневі або нафтополімерні смоли [1–3]. Фракції РПП містять більше половини ненасичених вуглеводнів, зокрема фракція C₅ містить такі цінні дієнові мономерні, як ізопрен 20–25, циклопентадієн 20–25, піперилєн 10–15 % мас. Їх кількість залежить від природи вихідної сировини: газоподібні чи рідкі вуглеводні, й умов проведення процесу, відтак коливається у доволі широкому інтервалі – 45–75 % мас.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Аліфатичні вуглеводневі смоли на основі РПП фракції C₅ знайшли широке застосування у виробництві дорожніх фарб, клейких розплавів і стрічок, пластмасових і каучукових сумішей. Так, у США випускають смоли за загальною назвою “ескорез”, які використовують у гумових сумішах, будівельній та лакофарбовій промисловостях, а також “ескопол” – рідку поліолефінову вуглеводневу смолу, за допомогою якої модифікують олії, алкідні та інші [3, 6–8]. Враховуючи це, дослідження коолігомеризації фракцій C₅ із ненасиченими

сполуками дозволить отримати функціоналізовані вуглеводневі олігомери. Ініційована олігомеризація – найоптимальніший з методів одержання реакційноздатних олігомерів, цей процес нескладний в апаратурному оформленні на відміну від каталітичної олігомеризації та забезпечує одержання вуглеводневих олігомерів із добрими фізико-механічними і хімічними показниками. Ініціатор дає змогу зменшити температуру процесу порівняно з термічною олігомеризацією й покращити характеристики синтезованих олігомерів, хоча й має незначні особливості, пов'язані з використанням ініціатора [4 – 6].

Досліджено озонування розчинів циклоаліфатичних смол на основі фракції C₅ РПП в інтервалі концентрацій 10–40 мас. % і за температури 278–333 К. Показано, що в процесі модифікації збільшується вміст активного кисню, зменшується величина бромного числа, з'являються подвійні зв'язки, збільшується молекулярна маса. Поява полярних груп у структурі смоли призводить до збільшення температури розм'якшення. Взаємодія озону з ненасиченими фрагментами таких смол, модифікованих дициклопентадієновою фракцією, передбачає такі послідовні перетворення: 1,3 диполярне циклоприєднання озону за подвійними зв'язками з утворенням 1,2,3 триоксиланів, їх розпад на карбонільні сполуки і карбонілокси, 1,3 диполярне циклоприєднання з утворенням 1,2,4 триоксиланів і продуктів міжмолекулярної взаємодії [9].



Мета: синтез карбоксилвмісних вуглеводневих олігомерів на основі фракції C₅ РПП з диалілфталатом ДАФ, ініціатор – пероксид ди-*трет*-бутилу (ПДТБ), ((СН₃)₃СО)₂, температура піврозпаду 421–466 К, вміст активного кисню 10, 94 % мас, у кількості 0,04–0,1 моль/л.

Експериментальна частина. Для синтезу олігомерів економічно доцільним є використання сировини, що містить не менше 30 % мас. ненасичених реакційноздатних вуглеводнів, які ще називають смолотвірними компонентами. У РПП етиленових виробництв цінні дієни та алкени та їхні похідні концентруються переважно у фракції C₅ найбільш легкокиплячій (303–343 К) та у фракції C₈ ... C₉ (403–473 К). Сумарний вміст цих фракцій у піроконденсаті становить ~ 30–40 % мас. Вихід та склад олефінвмісних фракцій C₅ і C₈ – C₉ залежить від сировини та умов піролізу. Фракція

C₅ РПП містить чимало дієнових мономерів: ізопрен – 20–25 % мас., циклопентадієн (ЦПД) – 20–25 % мас., піперилєн – 10–15 % мас. У фракції C₈ – C₉ концентруються алкенілароматичні вуглеводні (стирол і його гомологи), інден та дициклопентадієн (ДЦПД) [3, 6].

Як видно з даних таблиці, концентрація ініціатора значно впливає на ненасиченість, вихід та молекулярну масу. Вміст ненасичених реакційноздатних вуглеводнів, які вступають в реакцію олігомеризації, й склад вихідних фракцій РПП визначально впливають на характеристики синтезованих олігомерів. Вихід практично залишається незмінним, але зростання концентрації ініціатора понад 0,06 моль/л сприяє утворенню надлишку радикалів, які сприятимуть обриву радикального ланцюга, відтак молекулярна маса зменшується.

**Фізико-хімічні показники карбоксилвмісних олігомерів,
синтезованих в оптимальних умовах**

Назва показників / ДАФ	5 % мас.	10 % мас.	15 % мас.	20 % мас.
C ініціатора – 0,04 моль/л				
Бромне число, г Br ₂ /100 г	73	68	57	59
Колір за ЙМШ, г J ₂ /100 см ³	10	10	20	20
Молекулярна маса	740	760	810	840
Число омилення, мг КОН/г	15	36	56	71
C ініціатора – 0,06 моль/л				
Бромне число, г Br ₂ /100 г	69	60	53	51
Колір за ЙМШ, г J ₂ /100 см ³	10	10	20	30
Молекулярна маса	760	770	820	860
Число омилення, мг КОН/г	17	40	60	73
C ініціатора – 0,08 моль/л				
Бромне число, г Br ₂ /100 г	60	57	51	50
Колір за ЙМШ, г J ₂ /100 см ³	20	20	30	30
Молекулярна маса	780	800	840	860
Число омилення, мг КОН/г	19	42	66	77
C ініціатора – 0,1 моль/л				
Бромне число, г Br ₂ /100 г	57	51	48	44
Колір за ЙМШ, г J ₂ /100 см ³	20	30	30	40
Молекулярна маса	780	840	860	860
Число омилення, мг КОН/г	21	42	68	79

У працях [6 – 8] досліджено ряд ініціаторів: пероксиди, гідропероксиди та їхні суміші й визначено найефективніший ініціатор олефінвмісних фракцій РПП – це пероксид ди-*трет*-бутилу (ПДТБ) – один із кращих ініціаторів. Більшість пероксидних ініціаторів забезпечують достатню конверсію основних компонентів вихідної сировини і вихід карбоксилвмісного олігомера, а також розширюють існуючі уявлення про області їх застосування.

Попередню коолігомеризацію фракції C₅ здійснюють протягом 3–5 год при 373–413 К. Для повнішої конверсії ЦПД запропоновано коолігомеризувати вихідну фракцію за температури 413–433 К зі зменшенням її до 393–423 К. У роботі досліджено вплив концентрації ініціатора, температури процесу та кількості комономеру – ДАФ 5–20 % мас. на вихід і фізико-хімічні позники карбоксилвмісних вуглеводневих олігомерів. На рис. 1 зображено вплив концентрації комономеру – ДАФ і температури процесу олігомеризації на густину та ненасиченість олігомеризату; для синтезу використано оптимальну концентрацію ініціатора ПДТБ – 0,06 моль/л.

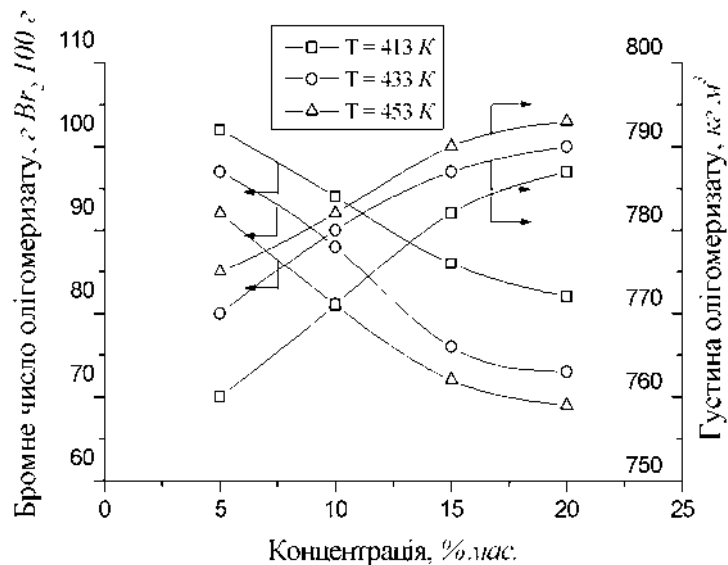


Рис. 1. Залежність ненасиченості та густини олігомеризату від концентрації ДАФ та температури процесу коолігомеризації

Як показують отримані експериментальні дані, найменшу густину олігомеризату та бромне число олігомери мають за температури 413 К. Підвищення температури до 433–453 К збільшує густину олігомеризату та зменшує його ненасиченість. Підвищення концентрації ДАФ від 15 до 20 % мас. не сприяє адекватному підвищенню як густини, так і ненасиченості олігомеризату, що підтверджує недоцільність такого підвищення.

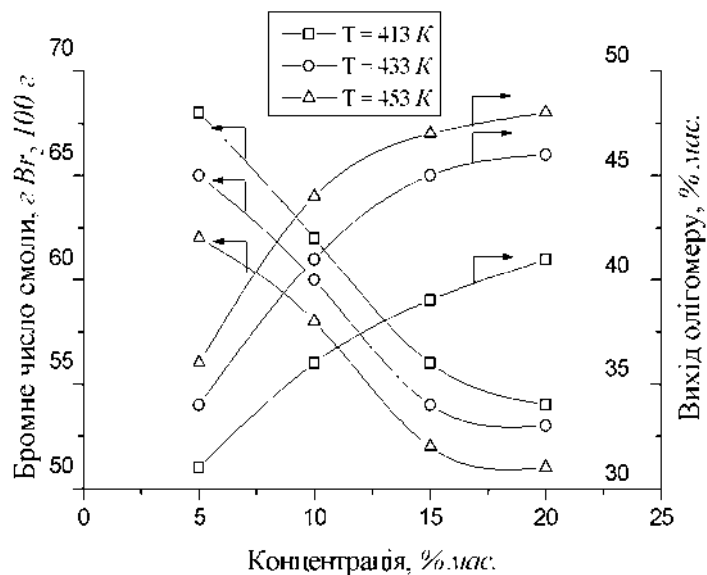


Рис. 2. Вплив концентрації ДАФ та температури процесу коолігомеризації на вихід та ненасиченість карбоксилвмісного олігомеру

Основними кількісними характеристиками карбоксилвмісних олігомерів є бромне число й вихід. Як видно з рис. 2, вихід олігомеру зростає як зі збільшенням температури, так і із підвищенням концентрації ДАФ. Відтак, зростання температури процесу в інтервалі 413–453 К не забезпечує значного підвищення як виходу кінцевого продукту, так і його ненасиченості. Отже, кількість ДАФ 20 % мас. не сприяє одержанню очікуваних результатів, комономер повільно

вступає в реакцію, тому й вихід зростає лише на 2–3 %. Незважаючи на значний вміст реакційно-здатних ненасичених сполук, що містяться у фракції C₅ РПП, підвищення концентрації ДАФ від 15 до 20 % мас., свідчить про те, що ненасичених сполук недостатньо, щоб усі 20 % мас. ДАФ вступили у реакцію олігомеризації, оскільки його кількість у дистилатах зростає до 3–5 % мас.

Експериментально встановлено можливість застосування такого комономеру, як ДАФ, а саме диалілового естеру *o*-фталевої кислоти, для реакційноздатних карбоксилвмісних вуглеводневих олігомерів на основі фракції C₅. За основними фізико-хімічними характеристиками синтезованих олігомерів можна зробити висновок, що порівняно з малейнізованими ці вуглеводневі олігомери мають доволі світле забарвлення, вищу ненасиченість, але менший показник числа омилення. Незважаючи на це, будуть досліджуватись подальші шляхи застосування карбоксилвмісних олігомерів як заміників каніфолі, епоксидних смол у виробництві лакофарбових матеріалів, що мають захисні властивості.

Висновки. Експериментально встановлено, що синтезовані карбоксилвмісні вуглеводневі олігомери мають добрі фізико-хімічні характеристики, зокрема, колір, молекулярну масу й число омилення за достатньої ненасиченості. Вуглеводневі олігомери з ланками ДАФ можуть використовуватись як замітники епоксидних смол у лакофарбових матеріалах, що мають захисні властивості.

1. Бекирова Л. *Нефтеполимерные смолы в СНГ // Лакокрасочные материалы.* – 2008. – № 3. – С. 88–95. 2. Кичура Д. Б., Дзіняк Б. О., Курташ Ю. А., Субтельный Р. О., Рыпка А. М. *Комплексная переработка побочных продуктов нефтехимических производств // Тезисы докладов XII международной научно-технической конференции ²Наукоемкие химические технологии – 2008².* – Волгоград (РФ). – 2008 – С. 82–83. 3. Думский Ю. В., Но Б. И., Бутов Г. М. *Химия и технология нефтеполимерных смол.* М.: Химия, 1999. – 302с. 4. Кичура Д. Б., Дзіняк Б. О. *Новое в технологии производства продуктов нефтепереработки и нефтехимии // Тезисы докладов международной научно-практической конференции ²Нефтепереработка и нефтехимия–2007².* – Уфа (РФ). – 2007. – С. 177–178. 5. Кичура Д. Б., Дзіняк Б. О. *Використання побічних продуктів нафтопереробки для синтезу синтетичних смол // Тези четвертої науково-технічної конференції ²Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості².* – Львів. – 2007. – С. 108–109. 6. Дзіняк Б. О. *Наукові основи і технологія олігомерів з побічних продуктів піролізу вуглеводнів: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.04 / Нац. ун-т ²Львівська політехніка² – Львів, 2013. – 40с.* 7. Кичура Д. Б. *Одержання карбоксилвмісних нафтополімерних смол: автореф. дис. ... канд. техн. наук.* – 2002. – 20с. 8. Федорова О. Ю., Бокова Е. В., Волгина Т. Н., Мананкова А. А. *Окислительная модификация дициклопента-диенсодержащих нефтеполимерных смол // Фундаментальные исследования.* – 2013. – № 8–3. – С. 756–759. 9. Бондалетов В.Г., Бондалетова Л. И., Троян А. А. *Озонирование алифатических нефтеполимерных смол // Известия вузов. Химия и химическая технология.* – 2003. – Т. 46. – № 2. – С. 43–45.