

кінетичні (константи швидкості витрати реагентів і нагромадження продуктів) та активаційні параметри реакції.

1. Altnau G. Risikopotentiale von Lösemitteln systematisch bewerten // Farbe&Lack. – 1997. – № 9 (103). – S. 34–37. 2. Мельник С.Р., Качмар-Кос Н.Я. Естерифікація буриштинової кислоти ізобутиловим спиртом // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 4 – С. 48–51. 3. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1961. – 551 с.

УДК 678.747

Ю.А. Курташ, Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк
Національний університет “Львівська політехніка”

КООЛГОМЕРИЗАЦІЯ ВУГЛЕВОДНЕВИХ ФРАКЦІЙ РІДКИХ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА З ВИКОРИСТАННЯМ ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИМЕТАНОЛУ

© Курташ Ю.А., Субтельний Р.О., Дзіняк Б.О., 2008

Описано одержання нафтополімерних смол олігомеризацією водневих фракцій C₅ і C₉ з використанням трет-бутилпероксиметанолу. Встановлено основні закономірності та вибрано оптимальні умови олігомеризації.

The synthesis of aromatic petroleum resins by fractioni C₅ and C₉ oligomerization in the presence of *tret*-butylperometanol. The major features of the process have been investigated and optimum conditions have been selected.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Під час піролізу вуглеводневої сировини (дизельне паливо або бензин) на етиленових установках, крім цільових газоподібних продуктів (етилен, пропілен), утворюється значна кількість (25–30 мас. %) рідких побічних продуктів, кваліфіковане використання яких є необхідною умовою для забезпечення рентабельності виробництва. Одним із методів їхнього використання є одержання на основі фракцій (РПП) коолігомерів, відомих під назвою нафтополімерні смоли (НПС).

РПП – це складна суміш різноманітних вуглеводнів: олефінів, ароматичних (бензол, толуол, ксилол, нафталін, антрацен), циклічних (ізопрен, диметилбутадиєн, циклопентадиєн, дициклопентадиєн, піперилєн), вінілароматичних (стирол, метилстирол, етилбензол, вінілтолуол, інден, метилінден) та інших. До складу РПП входять, зокрема, фракції C₅ і C₉, що містить значну кількість (до 60 %) алкенілароматичних та дієнових вуглеводнів, і нині використовується переважно для одержання нафтополімерних смол (НПС) [1, 2].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. На території України НПС виготовляють радикальною олігомеризацією вуглеводневих фракцій C₈₋₉ (або C₉), яка дає змогу одержувати світлу смолу без утворення відходів виробництва [1]. В отриманні НПС важливе місце займає пошук ефективного ініціатора та підбір оптимальних умов синтезу. Відомими ініціаторами таких процесів є: ацилпероксида, гідропероксида [2], термостабільні алкілпероксида [3] та кремній-органічні пероксида. Для олігомеризації фракції C₅ найчастіше використовують іонну (каталітичну) олігомеризацію, яка дає змогу вести процес за невисоких температур. Однак у зв'язку з складнощами у технологічному плані такий метод коолігомеризації в Україні не використовується.

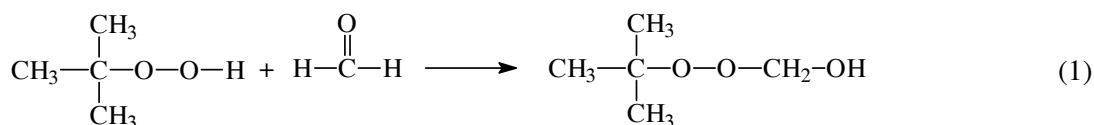
У попередніх роботах [4–6] нами запропоновано здійснювати коолігомеризацію цих фракцій з використанням олігопероксидного та амінопероксидних ініціаторів, під час синтезу яких виористовується трет-бутилпероксиметанол – ТБПМ (CH₃)₃C–O–O–CH₂–OH). Оскільки він

містить реакційноздатну пероксидну групу, доцільно вивчити її вплив на перебіг коолігомеризації. Сполука характеризується наявністю гідроксильної групи (-ОН), сполученої з пероксидною групою (-O-O-) метиленовим містком.

Мета роботи полягала в одержанні коолігомерів на основі ненасичених вуглеводнів фракції C₅, C₉ піролізу дизельного палива у присутності *трет*-бутилпероксиметанолу, сполуки, що є одним із реагентів у синтезі олігопероксидного та амінопероксидних ініціаторів.

Обговорення результатів. *Трет*-бутилпероксиметанол (оксиметил *трет*-бутилпероксиду) – синтезували за такою методикою: у реакторі поступово перемішують 12 молів 78 % трет-бутилгідропероксиду і прикапують 12 молів 36–38 % водного розчину формальдегіду (формаліну) за кімнатної температури.

Після закінчення синтезу суміш переливають у ділительну лійку, розділяють шари і сушать, кілька разів змінюючи осушувач (безводний MgSO₄).



Трет-бутилпероксиметанол очищали, здійснюючи перегонку під вакуумом. Першу фракцію при тиску 0,00133–0,00199 МПа при 323 К, другу – 0,00027–0,00053 МПа при 323 К.

Таблиця 1

Характеристика *трет*-бутилпероксиметанолу

Зовнішній вигляд	Біла прозора рідина	
Вміст основного продукту, % мас.	88,0	
Активний кисень [O ₂] теор./визн., %	13,33 / 13,38	
Показник заломлення, n _D ²⁰	1,4160	
Елементний вміст, теор. / визн., % мас	С	49,98 / 49,88
	Н	10,07 / 10,14

Як сировину для синтезу НПС використовували фракції C₅ і C₉ РПП дизельного палива, фізико-хімічні властивості яких наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Фізико-хімічні властивості фракцій C₅ і C₉ РПП дизельного палива

Назва параметра	Сировина	
	Фракція C ₉	Фракція C ₅
Зовнішній вигляд	Прозора рідина світло-жовтого кольору без домішок	Прозора рідина без домішок
Густина, кг/м ³	915	682
Молекулярна маса	102	64
Бромне число, г Br ₂ /100г	115	70
Колір, мг J ₂ /100 см ³	10	0
Показник заломлення, n _D ²⁰	1,5143	<0,003
Вміст ненасичених сполук, %	45	54

Процес вели 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. У кубі одержували коолігомер.

Для порівняння здійснено термічну полімеризацію (без ініціатора).

Одержаний коолігомер аналізували за такими показниками: ступінь ненасиченості (бромне число), молекулярна маса (кріоскопічним методом), температура розм'якшення (метод кільця і кульки), колір (за йодометричною шкалою). Результати експериментів наведено у табл. 3.

Таблиця 3

Залежність виходу та фізико-хімічних властивостей коолігомерів від концентрації трет-бутилпероксиметанолу ($T = 473 \text{ K}$, $\tau = 6 \text{ год}$)

Назви показників	Концентрація трет-бутилпероксиметанолу, моль/л							
	-	0,0092	0,0263	0,032	0,0421	0,064	0,096	0,1038
Фракція C_9								
Вихід, %мас.	16,0	11,89	12,1	15,3	15,72	27,1	28,4	19,45
Бромне число, г $Br_2/100г$	28,4	25,5	22,7	20,2	18,38	15,3	14,4	11,11
Молекулярна маса	605	635	630	630	620	625	625	635
Температура розм'якшення, К	350	354	360	349	343	349	348	364
Колір за ЙМШ, мг $J_2/100мл$	40	30...40	40	40	40	40	40	60
Фракція C_5								
Вихід, %мас.	7,4	9,5	10,4	12,0	18,3	24,6	26,3	25,8
Бромне число, г $Br_2/100г$	29	24,9	23,1	19,1	16,2	13,4	12,1	12,5
Температура розм'якшення, К	338	344	346	342	345	346	347	343
Колір за ЙМШ, мг $J_2/100мл$	40	30...40	40	40	40	40	60	60

При використанні умов коолігомеризації, що використовуються у виробництві НПС (ДП "Орісіл-Калуш" м. Калуш, Івано-Франківська область) – сировина – фракція C_9 ; $T = 473 \text{ K}$; $\tau = 6 \text{ год}$, найвищі виходи коолігомеру спостерігаються при концентраціях ТБПМ 0,064 та 0,096 моля/л. Однак при використанні концентрації ТБПМ 0,096 моля/л приріст виходу незначний (1,3 мас. %), що вказує на недоцільність підвищення концентрації ініціатора. Певне зменшення виходу коолігомеру спостерігається за концентрації ТБПМ 0,1038 моля, що, можливо, зумовлено утворенням значної кількості димерів та тримерів, так званих рідких олігомерів, які відділяються від продукту під час дистиляції. Температура розм'якшення одержаних НПС є практично однаковою і становить 343...360 К, що дає змогу оцінити зміну молекулярної маси коолігомерів. Отримані на основі фракцій C_5 і C_9 коолігомери за такими показниками, як ступінь ненасиченості (бромне число), температура розм'якшення та показник кольору відповідають вимогам ТУ У 6-05743160.020-99 на смолу нафтополімерну лакофарбову синтетичну.

Висновки. Експериментальні дослідження та отримані дані свідчать про те, що трет-бутилпероксиметанол дає змогу доволі ефективно ініціювати коолігомеризацію ненасичених вуглеводнів фракцій C_5 і C_9 . Одержані коолігомери можуть використовуватися у лакофарбових виробках.

1. Думский Ю.В., Бутов Г.М., Думский С.Ю. и др. Оценка возможных областей квалифицированного использования побочных продуктов инициированной термостойкими пероксидами олигомеризации жидких смол пиролиза бензина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2003. – № 2. – С. 24–27. 2. Кічура Д.Б., Субтельний Р.О., Долошицький Р.Б. та ін. Методи одержання функціональних нафтополімерних смол // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2000. – № 414. – С. 99–104. 3. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 302 с. 4. Субтельний Р.О., Дзіняк Б.О., Кочубей В.В. Одержання ароматичних нафтополімерних смол у присутності амінопероксидних ініціаторів // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2004. – № 497. – С. 93–96. 5. Субтельний Р.О., Дзіняк Б.О., Кочубей В.В.

Олігомеризація фракції С₉ з використанням N-заміщених амінопероксидів // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2004. – № 1. – С. 92–95. б. Курташ Ю.А., Субтельний Р.О., Проник Ю.О., Дзіняк Б.О. Коолігомеризація ненасичених вуглеводнів фракції С₉ в присутності олігопероксиду // *Вісник Нац. у-ту “Львівська політехніка”*. – 2007. – № 590. – С. 173–176.

УДК 542.951.3 : 547.39

І.Я. Почапська, Ю.Я. Хлібишин*

Національний університет “Львівська політехніка”,

кафедра охорони праці,

*кафедра технології органічних продуктів

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ І КОНЦЕНТРАЦІЇ КАТАЛІЗАТОРА НА ВИХІД 3-МЕТИЛ-β-БУТИРОЛАКТОНУ

© Почапська І.Я., Хлібишин Ю.Я., 2008

Досліджено вплив температури та концентрації каталізатора на вихід 3-метил-β-бутиролактону і конверсію кетену, визначено оптимальні умови проходження реакції.

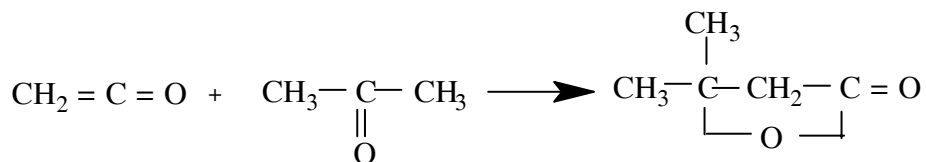
The influence temperature and concentration of catalyst on the process of synthesis 3-methyl-β-butyrolactone is investigated. The optimal conditions of the process of synthesis 3-methyl-β-butyrolactone are determined.

Постановка проблеми. Аналіз способів [1–3] одержання β-лактонів конденсацією кетену з карбонільними сполуками показав, що найефективнішим каталізатором отримання β-лактонів (зокрема 3-метил-β-бутиролактону) є ефірат трифтористого бору, композиція хлорид алюмінію-хлорид цинку та композиція хлорид цинку-хлорид алюмінію-хлорид заліза (III), бо зростає вихід цільового продукту. Можна припустити тенденцію зниження виходу цільового продукту, якщо процес не здійснювати у діапазоні температур -10–30 °С, оскільки зниження або ж підвищення температури поза зазначеними межами сприяє перебігу небажаних реакцій.

Отже, для підвищення ефективності одержання β-лактонів необхідно дослідити закономірності перебігу цієї реакції з метою встановлення оптимальних параметрів процесу та підвищення чистоти та виходу кінцевого продукту.

Аналіз досліджень і публікацій показав, що для реакції конденсації кетену з кетонами потрібні активніші каталізатори, ніж для реакції конденсації кетену з альдегідами [4].

Метою цього дослідження було встановлення оптимальної температури реакції та концентрації каталізатора при одержанні 3-метил-β-бутиролактону у реакції конденсації кетену з ацетоном.



Реакцію конденсації кетену з кетонами здійснювали в скляному реакторі, обладнаному пропелерною мішалкою, трубою для подавання кетену і термометром. В реактор, куди попередньо поміщали розчин ацетону з каталізатором (ефірат трифтористого бору) та гідрокінон, при температурі -5...+5 °С подавали кетен. Після закінчення реакції реакційна маса відстоювалася упродовж 13 годин, після чого її профільтрували.

Для виділення β-лактону з реакційної маси спочатку під вакуумом водоструменевого насоса (0.66 кПа) та водяній бані 60–70 °С відганяли ацетон, а рештки інших речовин відсмоктували при глибокому вакуумі при температурі 20 °С, після чого виділяли цільовий продукт.