

Р.О. Субтельний, У.В. Фуч, Л.В. Ревенко, Б.О. Дзіняк
Національний університет “Львівська політехніка”

КООЛІГОМЕРИЗАЦІЯ В ЕМУЛЬСІЇ ВУГЛЕВОДНІВ ФРАКЦІЇ C₉ З ВИКОРИСТАННЯМ ПЕРСУЛЬФАТУ КАЛІЮ

© Субтельний Р.О., Фуч У.В., Ревенко Л.В., Дзіняк Б.О., 2013

Одержано коолігомери за допомогою коолігомеризації в емульсії вуглеводневої фракції C₉ рідких продуктів піролізу. Встановлено основні закономірності та вибрано оптимальні умови процесу коолігомеризації суміші ненасичених вуглеводнів фракції C₉.

Ключові слова: емульсія, вуглеводнева фракція, ініціатор, коолігомер, емульгатор.

The synthesis of cooligomers by cooligomerization in the emulsion of hydrocarbon C₉ fraction of liquid pyrolysis products is described. The major features of the cooligomerization of a mixture of unsaturated hydrocarbons of C₉ fraction have been investigated and optimum process conditions have been selected.

Key words: emulsion, hydrocarbons fraction, initiator, cooligomer, emulsifier.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Забезпечення безвідходності нафтохімічних виробництв є важливим для досягнення рентабельності та екологічності. Так, у процесі піролізу дизельного палива (виробництво олефінів) як побічні продукти одержує значну кількість побічних продуктів – рідких продуктів піролізу (РПП). Вони являють собою складну суміш різноманітних вуглеводнів: олефінів, ароматичних, циклічних, вінілароматичних тощо. Залежно від режиму процесу їх кількість може досягати 30–35 % мас. РПП поділяють на легку піролізну смолу (ЛПС) або піроконденсат, що википає до температури 473 К, і важку піролізну смолу, що википає за температур вище 473 К. Загальний вихід піроконденсату становить 80...83 % мас. від сумарної кількості РПП. ЛПС розділяють на фракції з вузьким інтервалом температур кипіння: фракція C₅ – (303...343 К); фракція C_{6,8} – (343...423 К) та фракція C₉ – (423...473 К), яка містить велику кількість (до 60 % мас.) алкенілароматичних та дієнових вуглеводнів і використовуються переважно для одержання коолігомерів, відомих під назвою нафтополімерні смоли (НПС) [1]. Такі коолігомери широко використовуються у лакофарбових антикорозійних композиціях.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Існуючі дослідження та методи коолігомеризації вуглеводневих сумішей являють собою технологічно каталітичну та ініційовану коолігомеризацію у розчині. Вуглеводнева фракція являє собою одночасно і мономери, і розчинник (насичені вуглеводні) [1].

До недоліків методу, що використовується у промисловості (ініційована олігомеризація), слід зарахувати необхідність застосування високих температур реакції (453...473 К), тривалість реакції (6...8 год), складність виділення цільових продуктів, невисоку молекулярну масу отриманих коолігомерів (600...900) та доволі значне їх забарвлення (40...100 мг I₂/100 мл). Відомими ініціаторами таких процесів є: ацилперокси, гідроперокси, термостабільні алкілперокси. У багатьох роботах досліджувалося використання амінопероксидних та кремнійорганічних пероксидів [1, 2].

Вказані проблеми можна вирішити за допомогою використання дисперсійної (суспензійної та емульсійної коолігомеризації) [3, 4].

Ми запропонували використовувати коолігомеризацію в емульсії ненасичених вуглеводнів фракції C₉ рідких продуктів піролізу дизельного палива. Вказаний метод дає змогу істотно знизити температуру процесу та тривалість реакції порівняно із промисловими методами синтезу коолігомерів на основі фракцій побічних продуктів піролізу (РПП) нафтової сировини [3, 5].

Мета роботи – розробити технологію виробництва коолігомерів на основі суміші ненасичених вуглеводнів фракції C₉ рідких продуктів піролізу дизельного палива за допомогою коолігомеризації в емульсії.

Обговорення результатів

Коолігомеризацію в емульсії проводили за такою рецептурою:

- дисперсійне середовище – вода;
- дисперсійна фаза – фракція C₉ РПП дизельного палива (бромне число – 68 г Br₂/100г; густина – 938 кг/м³; вміст ненасичених сполук – до 45 % у т.ч. стиролу 17,85 %, вінілтолуолів – 6,99 %, дициклопентадієну – 18,00 %, індену – 1,25 %);
- ініціатор – водорозчинний персульфат калію (K₂S₂O₈) (1,0...2,0 %мас. у перерахунку на вуглеводневу фракцію);
- емульгатор – Е-30 (суміш лінійних алкансульфонатів з довжиною вуглецевого ланцюга – C₁₅).

Коолігомеризацією фракції C₉ у емульсії проводили у тригорлій колбі, оснащений мішалкою. Після завантаження реагентів інтенсивно перемішували за допомогою мішалки і одночасно нагрівали до заданої температури. Відтак одержану суміш розділяли у ділильній лійці на органічну та водну фази. Олігомеризат (органічна фаза) 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 у кубі одержували коолігомер.

Таблиця 1

Залежність виходу та фізико-хімічних характеристик коолігомеру від співвідношення вуглеводнева фракція:вода
($T = 353\text{ K}$, $\tau = 5\text{ год}$; $C_{in} = 1,0\text{ \%мас}$)

Об'ємне співвідношення вуглеводнева фракція : вода	Вихід коолігомеру, %мас	Бромне число коолігомеру, гBr ₂ /100 г	Показник кольору, мг I ₂ /100 мл
1:2	16,5	29,2	40
1:3	13,3	36,0	30...40
1:4	13,0	36,5	30...40

Як бачимо з експериментальних даних (табл. 1) зміна співвідношення дисперсійної фази (фракція C₉) та дисперсійного середовища (вода) незначно впливає на вихід і фізико-хімічні характеристики коолігомеру. Однак за співвідношення 1:2 спостерігається дещо вищий вихід коолігомеру (16,8 %мас) порівняно із коолігомерами, отриманими за співвідношень 1:3 та 1:4, закономірно змінюється бромне число коолігомеру. Показник кольору отриманого коолігомеру незначно залежить від кількості дисперсійного середовища.

Таблиця 2

Залежність виходу та фізико-хімічних характеристик коолігомеру від температури процесу та концентрації ініціатора
(співвідношення вуглеводнева фракція:вода = 1:2, $\tau = 5\text{ год}$)

Температура, К	Концентрація ініціатора, %мас	Вихід коолігомеру, %мас	Бромне число, гBr ₂ /100 г
323	1,0	16,8	30,0
	1,5	17,5	27,2
	2,0	18,4	25,3
338	1,0	16,3	32,0
353	1,0	16,5	29,2

Отримані дані свідчать про те, що температура реакції та концентрація ініціатора не мають істотного впливу на перебіг процесу. Так, за зміни температури реакції на 30 К (з 323 до 353 К) приріст виходу не спостерігається за фактично аналогічних значень температури розм'якшення (348–351 К) і коливається у межах 16,3–16,7 %мас. Збільшення вдвічі концентрації ініціатора забезпечує приріст виходу коолігомеру на 1,5 %. Незначний вплив температури та концентрації ініціатора на проходження вільнорадикального процесу, яким є коолігомеризація, ініційована персульфатом калію, ймовірно пов'язаний із специфічним механізмом емульсійної полімеризації. Враховуючи специфічний механізм емульсійної полімеризації, ми припустили, що основний вплив на процес має саме емульгування, яке, на нашу думку, залежить насамперед від концентрації емульгатора та інтенсивності перемішування.

Таблиця 3

Залежність виходу та фізико-хімічних характеристик коолігомеру від інтенсивності перемішування

($T = 323\text{ K}$; співвідношення вуглеводнева фракція:вода = 1:2; $C_{in}=1,0\text{ \%мас}$; $\tau = 3\text{ год}$)

Назва	Швидкість перемішування, об/хв		
	800	1400	1800
Вихід коолігомеру, %мас.	11,8	12,9	15,5
Бромне число, г $Br_2/100\text{ г}$	46,4	40,8	38,2
Колір за ЙМШ, мг $J_2/100\text{мл}$	40	40	40
Температура розм'якшення, К	333	343	358

Вихід коолігомеру підвищується за збільшення інтенсивності перемішування реакційної суміші (800 об/хв – 11,8 %мас...1800 об/хв – 15,5 %мас.). Це підтверджує теоретичні відомості про необхідність механічного перемішування для ефективного емульгування і ймовірно пояснюється створенням одноріднішої дисперсійної системи та забезпеченням рівномірної концентрації компонентів емульсійної коолігомеризації.

Таблиця 4

Залежність виходу та фізико-хімічних характеристик коолігомеру концентрації емульгатора

($T = 323\text{ K}$; співвідношення вуглеводнева фракція:вода = 1:2; $C_{in}=1,0\text{ \%мас}$; $\tau = 3\text{ год}$; інтенсивність перемішування – 1800 об/хв)

Назва	Концентрація емульгатора, % мас				
	-	0,2	0,7	1,0	1,3
Вихід коолігомеру, %мас.	6,1	15,7	15,5	13,4	11,1
Бромне число, г $Br_2/100\text{ г}$	48,2	37,6	37,5	41,7	46,4
Колір за ЙМШ, мг $J_2/100\text{мл}$	40	40	40	40	40
Температура розм'якшення, К	359	357	358	348	352

Концентрація поверхнево-активної речовини не впливає на показник кольору отриманих продуктів та їх температуру розм'якшення.

Як чітко зрозуміло із наведених даних (табл. 4), за збільшення концентрації емульгатора (з 0,7 до 1,3 %мас.) закономірно зменшується вихід коолігомеру та зростає показник ненасиченості. На нашу думку, це пояснюється тим, що за підвищення концентрації поверхнево-активної речовини – емульгатора Е-30 – зростає ймовірність утворення піни, яка, своєю чергою, негативно впливає на емульгування, а саме – перешкоджає контакту водорозчинного ініціатора із водно-вуглеводневою емульсією.

Оскільки зменшення концентрації емульгатора має позитивний вплив на перебіг коолігомеризації, наступним етапом наших досліджень було встановлення мінімальної ефективної кількості емульгатора. Для цього методом сталагмометрії встановлено критичну концентрацію міцелуутворення для цього емульгатора – 0,2 %мас., при цьому поверхневий натяг становить 19,5 мН/м. Вихід коолігомеру за такої концентрації є найвищим – 15,7 %мас., що дає змогу стверджувати, що критична концентрація міцелуутворення є оптимальною умовою.

Висновки. Встановлено, що коолігомеризація в емульсійній суміші ненасичених вуглеводнів не залежить від температури процесу та концентрації ініціатора. Основний вплив на перебіг реакції має процес емульгування, який, своєю чергою, залежить від кількості дисперсійного середовища, концентрації емульгатора та інтенсивності механічного перемішування.

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. *Химия и технология нефтеполимерных смол.* – М.: Химия, 1999. – 302 с. 2. Субтельный Р.О. *Одержання коолігомерів на основі суміші ненасичених вуглеводнів з використанням амінопероксидів: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.04 / Національний університет “Львівська політехніка”.* – Львів, 2005. – 20 с. 3. Мітіна 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. Субтельный Р.А., Дзіняк Б.О. *Суспензійна соолігомеризація суміші углеводородов с использованием перекиси бензоила // Сб. тр. IV Міжнарод. конф.-школы по химии и физикохимии олигомеров.* – Казань, 30 мая – 4 июня 2011. – Т.2. – С. 91. 5. Субтельный Р.А. *Суспензійна коолігомеризація побочних продуктів процесу піролізу / Р.А. Субтельный, О.М. Орбчук, Ю.А. Курташ, Б.О. Дзіняк // Матер. Міжнарод. научно-практ. конф. “Нефтегазопереработка-2011”.* – Уфа, 2011. – С. 65–66.

УДК 661.7:547.2/4

О.О. Супрун, В.В. Реутський, О.С. Іващук, С.О. Мудрий
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

БАГАТОАТОМНІ СПИРТИ У ПРОЦЕСІ ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ

© Супрун О.О., Реутський В.В., Іващук О.С., Мудрий С.О., 2013

Розглянуто кількісний та якісний вплив бінарних каталітичних систем складу [нафтенат кобальту – багатоатомний спирт] на рідиннофазне гомогенно-каталітичне окиснення циклогексану.

Ключові слова: циклогексан, окиснення, каталіз, каталітичні системи.

Quantitative and qualitative influence of the binary catalytic systems containing [cobalt naphthenate – polyhydric alcohol] on liquid-phase homogeneous catalytic oxidation of cyclohexane was considered.

Key words: cyclohexane, oxidation, catalysis, catalytic systems.

Постановка проблеми. Одним з основних напрямків регулювання активності та селективності гомогенно-каталітичного окиснення вуглеводнів є використання органічних сполук різної природи, спільною ознакою яких є здатність до утворення проміжних комплексів з каталізатором, чим вони і забезпечують свій вплив на перебіг процесу [1]. При цьому до цих проміжних комплексів входять не тільки сіль металу змінної валентності і органічна складова, але й кисневмісні сполуки, що утворюються у процесі окиснення [2]. Попередніми дослідженнями встановлено, що істотну роль в існуванні цих комплексів відіграють спирти, одержані під час окиснення [3]. З огляду на це, доцільно було провести дослідження з використанням попередньо створених каталітичних сумішей, до складу яких входять спирти різної природи. Був проаналізований вплив на процес гомогенно-каталітичного окиснення циклогексану (ЦГ) бінарних