

Література

1. Загальні характеристики мікровітроджерел F300. [Електронний ресурс]. – Доступний з <http://vyshgorod.all.biz/vetrogenerator-f-300-g400823#.VRLk4fysXz4>.
2. Загальні характеристики мінівітроджерел Верано ДПВ 32. [Електронний ресурс]. – Доступний з <http://avtonom.com.ua/alternativnaya-energetika/vetrogeneratory / vetrogenerator-vertikalnyu-verano-dpv-32.html>.
3. Загальні характеристики вітрогенератора ТГ1000. [Електронний ресурс]. – Доступний з <http://www.vetryak.com.ua/wind-turbines/vetrogenerator-tg-1000>.
4. Загальні характеристики сонячної батареї Altek ACS-140D. [Електронний ресурс]. – Доступний з <http://avtonom.com.ua/alternativnaya-energetika/solnechnye-batarei / solnechnaya-batareya-acs-140-d-alktek-alista.html>.
5. Загальні характеристики сонячної батареї Altek ACS-140D. [Електронний ресурс]. – Доступний з <http://solar-tech.kiev.ua/p29304490-batareya-solnechnaya-ldk.html>.
6. Методика узагальненої оцінки технічно-досяжного енергетичного потенціалу біомаси. – К. : ТОВ "Віол-принт", 2013. – 25 с.

Сидоров А.В., Калиновская А.И., Кравченко И.Ю. Перспективы использования альтернативных источников энергии в Чигиринском районе

Рассмотрены особенности применения технологий альтернативной энергетики на территории Чигиринского района Черкасской области. Проанализирована благоприятность природных условий и инфраструктуры Чигиринского района для внедрения альтернативных источников энергии. Представлены результаты расчетов энергетической и экономической эффективности применения альтернативных источников энергии (ветровая и солнечная энергия, биогаз, отходы сельского и лесного хозяйств) и приведены оценки перспективности их использования для данного района. Выполнен SWOT-анализ использования ветрогенераторов, солнечных батарей, биогазовых установок и отходов сельского и лесного хозяйств в качестве топлива в альтернативной энергетике района.

Ключевые слова: альтернативная энергетика, ветровая энергия, солнечная энергия, биогаз, отходы.

Sidorov O.V., Kalinovska A.I., Kravchenko I.Yu. Prospects of Alternative Energy Sources Application in Chygyrynskii District

The features of alternative energy technologies application on the area of Chygyrynskii district are considered. The fitness of natural conditions and infrastructure of Chygyrynskii district for alternative energy sources application is analysed. The calculated results of energetic and economic efficiency of alternative energy sources (wind and solar energy, biogas, agricultural and forest wastes) application are given in the study. Some prospects for the alternative energy sources application for this district are assessed. SWOT analysis of wind turbines, solar panels, biogas plants, and agricultural and forest wastes as fuel in alternative energy of the district is conducted.

Keywords: alternative energy, wind energy, solar energy, biogas, wastes.

УДК 667.621.6:678.74

*Аспір. У.В. Фуч; студ. З.Ю. Савчин;
доц. Р.О. Субтельний, канд. техн. наук;
проф. Б.О. Дзіняк, д-р техн. наук – НУ "Львівська політехніка"*

КООЛІГОМЕРИЗАЦІЯ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ФРАКЦІЇ C₉ У ЗВОРОТНИХ ЕМУЛЬСІЯХ

Досліджено процес отримання коолігомерів шляхом коолігомеризації в емульсії другого роду вуглеводневої фракції C₉ рідких продуктів піролізу. Встановлено залежність фізико-хімічних характеристик коолігомеру від природи емульгатора, співвідношення [дисперсійна фаза] ÷ [дисперсійне середовище]. Виявлено залежність зміни ненасиченості олігомеризату в ході процесу. Досліджено основні закономірності процесу

коолігомеризації в емульсії другого роду, вивчено вплив основних факторів на процес, а також досліджено молекулярно-масовий розподіл коолігомерів.

Ключові слова: коолігомеризація, емульсія, коолігомер, емульгатор, гідрофільно-ліпофільний баланс, молекулярно-масовий розподіл, фракціонування.

Характерною ознакою сучасної хімічної промисловості є використання в процесі виробництва коолігомерів компонентів, які є відходами або побічними продуктами етиленових і пропіленових виробництв, що дає змогу зменшити використання значної кількості продуктів природного походження [1]. Утилізація відходів нафтохімічних виробництв одночасно вирішує екологічні проблеми та дає змогу отримувати дешеві продукти на основі вторинної сировини, які використовують у багатотоннажних виробництвах лакофарбових матеріалів, шинних гум [2]. Використання коолігомерів є також вирішенням проблеми заміни полімерів природного походження на більш дешеві синтетичні продукти, наприклад, заміни каніфолі і пом'якшувачів у виробництві паперу, гумовотехнічних виробів [3]. На сьогодні для синтезу коолігомерів використовують три методи: йонний (каталітичний), радикальний та ініційований (катіонний) метод полімеризації мономерів [4, 5]. У цьому випадку процес отримання коолігомерів проводився коолігомеризацією в емульсії ненасичених вуглеводнів фракції C₉ рідких продуктів піролізу дизельного палива з використанням емульгатора другого роду полігліцерол полірицинолеату.

Для емульсій характерною є властивість обернення фаз. У разі введення в емульсію в умовах інтенсивного перемішування поверхнево-активних речовин (ПАР), стабілізаторів протилежного типу, первісна емульсія може звертатися, тобто дисперсна фаза стає дисперсійним середовищем і навпаки [6]. За полярністю фаз розрізняють два типи емульсій: а) прямі (емульсія першого роду), які складаються з полярного дисперсійного середовища – вода і неполярної дисперсної фази – олія (позначають "о/в"); б) зворотні (емульсія другого роду), в яких дисперсійне середовище неполярне – олія, а дисперсна фаза полярна – вода, (позначають "в/о") [8]. Природа стабілізатора (емульгатора) визначає не тільки агрегативну стійкість, але й тип емульсії. Так, гідрофільні емульгатори сприяють утворенню емульсій типу "олія у воді" (о/в), а гідрофобні – емульсій типу "вода в олії" (в/о) [7]. Ефективність емульгатора можна охарактеризувати відношенням між гідрофобною і гідрофільною частками молекул ПАР (гідрофільно-ліпофільний баланс – ГЛБ). ГЛБ є емпіричною безрозмірною величиною. Для емульсій типу "о/в" він становить 8-16, а для емульсій типу "в/о" – 3-6 [9].

Мета дослідження – визначення впливу основних чинників на процес коолігомеризації в емульсії другого роду ненасичених вуглеводнів фракції C₉ рідких продуктів піролізу виробництва етилену, а також дослідження молекулярно-масового розподілу коолігомерів.

Матеріали і методика проведення дослідження. Синтез коолігомерів емульсійною коолігомеризацією проведено за такою рецептурою:

- дисперсійне середовище – фракція C₉ РПП дизельного палива (бромне число – 68,2 г Вг₂/100 г; густина – 938 кг/м³; вміст ненасичених сполук – до 45,00 %, зокрема стиролу – 17,85 %, вінілтолуолів – 6,99 %, дициклопентадієну – 18,00 %, індену – 1,25 %);
- дисперсійна фаза – вода;

- ініціатор – водорозчинний персульфат калію ($K_2S_2O_8$) (1,0 % мас. у перерахунку на вуглеводневу фракцію);
- емульгатор II роду – полігліцерол полірицинолеат – розчинний у вуглеводнях, утворює емульсії типу "вода в олії" та характеризуються числами ГЛБ нижче 10.

Коолігомеризацію фракції C_9 в емульсії проводили у тригорлій колбі, оснащених мішалкою та холодильником. У реакційну суміш ініціатор подавали у вигляді водного розчину, а емульгатор – у вигляді розчину у фракції C_9 . Після завантаження реагентів інтенсивно перемішували за допомогою мішалки і одночасно нагрівали до заданої температури. Відтак, отриману суміш розділяли у ділильній воронці 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 в кубі отримували коолігомер.

Для отриманого продукту визначали вихід продукту (у перерахунку на фракцію C_9) і фізико-хімічні показники: ненасиченість (бромне число) [10], показник кольору за йодометричною шкалою (ЙМШ) [11], температуру розм'якшення [12] та молекулярну масу [13].

Результати дослідження. Досліджено вплив природи емульгатора і співвідношення [дисперсійна фаза (вода)]: [дисперсійне середовище (фракція C_9)] на фізико-хімічні показники коолігомерів. Дослідження проводили за температури 303 К, концентрація ініціатора – 1,0 % мас. (у перерахунку на фракцію C_9), за співвідношення компонентів [фракція C_9]: [вода] = [1:1] ÷ [1:4] та [2:1] ÷ [4:1] впродовж трьох год.

Для визначення впливу співвідношення води та фракції C_9 на вихід та фізико-хімічні властивості коолігомеру проводили дослідження олігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 у присутності емульгатора полігліцеролу полірицинолеату (ПП) в кількості 0,8 % мас. у перерахунку на фракцію C_9 . Для дослідження поверхневого натягу розчину емульгатора ПП та його оптимальної концентрації використали метод визначення параметрів краплі, що падає (стагмометричний) [6]. Процес коолігомеризації в емульсії здійснювали за температури 303 К, упродовж трьох год, з використанням ініціатора персульфату калію, розчиненого у воді, кількістю 1,0 % мас. Фізико-хімічні показники отриманих продуктів наведено в табл. 1.

Табл. 1. Фізико-хімічні показники продуктів коолігомеризації

Об'ємне співвідношення [фракція C_9]:[вода]	Бромне число, г $Br_2/100$ г	Молекулярна маса	Температура розм'якшення, К	Колір (за ЙМШ), мг $I_2/100$ мл
1:1	25,1	460	360	20-40
1:2	30,3	430	362	40
1:3	37,4	425	354	40
1:4	42,8	400	350	20-40
2:1	23,8	475	356	20-40
3:1	23,6	500	375	40
4:1	22,8	505	375	40

Найвищий вихід продукту, при коолігомеризації в емульсії, отримуємо за співвідношення [фракція C_9]: [вода] – 4:1 (16,3 %), близьким за значенням є

вихід продукту за співвідношення компонентів 3:1 (14,4 %). Збільшення частки води у вихідній рецептурі приводить до зниження виходу продукту, а отже, не ефективним є використання реакційного об'єму. Бромне число, яке характеризує ненасиченість коолігомеру, є найнижчим за співвідношення [фракція C_9]:[вода] – 4:1 (22,8 г $Br_2/100$ г) і корелюється з виходом коолігомеру: зі зменшенням виходу коолігомеру ненасиченість зростає. Показник кольору отриманих коолігомерів є невисоким (20-40 мг $I_2/100$ мл за ЙМШ) і не змінюється в разі зміни співвідношення компонентів емульсійної коолігомеризації. Температура розм'якшення коолігомеру змінюється від 350 К до 375 К і відповідає ГОСТу 11506-73, вона є відносно високою і прямо пропорційно належить до молекулярної маси. Коолігомер з найбільшою молекулярною масою (505) та найнижчим бромним числом (22,8 г $Br_2/100$ г) одержується при співвідношенні [фракція C_9]: [вода] – 4:1. Досліджено перебіг емульсійної коолігомеризації в часі за таких умов: співвідношення [фракція C_9]: [вода] = [1:1]; [1:2]; [1:3]; [1:4]; [2:1]; [3:1]; [4:1]; температура реакції – 303 К; тривалість коолігомеризації – 3 год; концентрація ініціатора – 1,0 % мас.; концентрація емульгатора – 0,8 % мас.

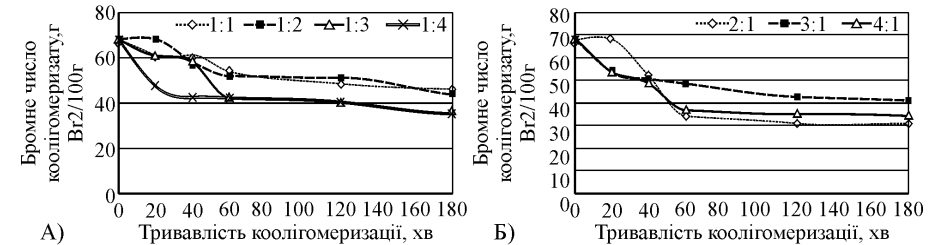


Рис. 1. Динаміка зміни ненасиченості коолігомеризату в ході процесу коолігомеризації в емульсії за співвідношення компонентів: А) [фракція C_9]: [вода] = [1:1] ÷ [1:4]; Б) [фракція C_9]: [вода] = [2:1] ÷ [4:1]

Як видно з даних на рис. 1, бромне число коолігомеризату стабільно зменшується впродовж всього часу проведення коолігомеризації в емульсії суміші ненасичених вуглеводнів побічних продуктів піролізу. Оскільки значення бромного числа корелюється із перебігом олігомеризації – виходом коолігомеру, можна стверджувати про те, що реакційноздатні вуглеводні фракції C_9 – (мономери) реагують впродовж всього часу коолігомеризації.

Молекулярна маса коолігомеру і його молекулярно-масовий розподіл істотно залежать від усіх параметрів процесу коолігомеризації. З підвищенням температури і концентрації ініціатора знижується молекулярна маса і зростає вихід коолігомеру. Розгалуженість коолігомеру залежить, в основному, від температури і тиску. Вона зростає з підвищенням температури і зниженням тиску процесу. Враховуючи умови синтезу коолігомерів, розгалуженість коолігомерів невелика і має незначний вплив на властивості коолігомерних смол.

Окремі фракції коолігомеру отримували, використовуючи осаджувальне фракціонування (розчинник – бензол, осаджувач – етанол). Внаслідок фракціонування виділено дві фракції коолігомеру. Третю фракцію коолігомеру не виділяли, оскільки це пов'язано із значною витратою осаджувача (етанолу). Натомість, вміст третьої фракції визначено математично.

Табл. 2. Вміст фракцій коолігомерів (за довжиною макроланцюга)

Об'ємне співвідношення [фракція C ₉]:[вода]	Вміст фракцій коолігомеру, % мас.		
	1 фракція	2 фракція	3 фракція
1:1	66,9	30,1	3,0
1:2	66,1	31,1	2,7
1:3	66,5	30,7	2,8
1:4	61,1	35,8	3,1
2:1	48,0	47,7	4,3
3:1	63,7	33,2	3,1
4:1	66,3	31,2	2,5

Як видно з табл. 2, найбільший вміст коолігомеру першої та другої фракцій отримується за співвідношення 1:1 (66,9 % мас.) і 2:1 (47,7 % мас.) відповідно. Після проведеного фракціонування досліджуваних смол визначено молекулярні маси зразків методом криоскопії. Отримані результати зображено на рис. 2.

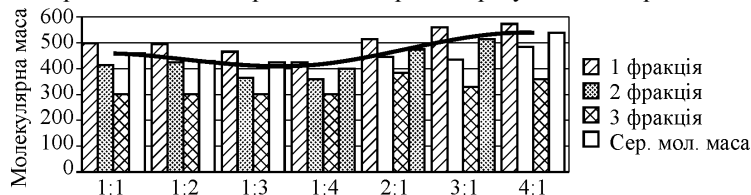


Рис. 2. Молекулярно-масовий розподіл коолігомерів

Підтверджено, що молекулярна маса першої фракції для усіх випадків є більшою за середню молекулярну масу коолігомеру. Невисокі показники молекулярної маси (300-575) пояснюються складною реакційною сумішшю (вуглеводнева фракція), яка містить значну кількість сполук, що можуть брати участь у реакціях обривання та передачі ланцюга.

Висновки. На основі проведених експериментальних досліджень встановлено закономірності коолігомеризації в емульсії другого роду ненасичених вуглеводнів фракції C₉. Виявлено вплив основних чинників на вихід і показники коолігомерів. Встановлено, що збільшення частки води в реакційній суміші призводить до поступового зменшення середньої молекулярної маси коолігомеру і навпаки – збільшення кількості фракції C₉ сприяє зростанню виходу і конверсії коолігомеру, і водночас підвищує його температуру розм'якшення та молекулярну масу.

Література

- Hansen, F.K. Particle Formation Mechanism Emulsion / F.K. Hansen, J. Ugelstad. – New-York : Polymerization, 1982. – 192 p.
- Субтельний Р.О. Коолігомеризація в емульсії вуглеводнів фракції C₉ з використанням персульфату калію / Р.О. Субтельний, У.В. Фуч, Л.В. Ревенко, Б.О. Дзіняк // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". – Сер.: Хімія, технологія речовин і їх застосування. – Львів : Вид-во НУ "Львівська політехніка". – 2013. – № 761. – С. 209-212.
- Дзіняк Б.О. Сировина для виробництва синтетичних смол. Побічні продукти нафто- і коксохімії / Б.О. Дзіняк, Г.Я. Магорівська // Хімічна промисловість України : наук.-виробн. журнал. – 2005. – № 6. – С. 18-23.
- Zohuriaan-Mehr M. Petroleum Resins: An Overview / M. Zohuriaan-Mehr, H. Omidian // Polymer reviews. – 2000. – Vol. 40. – № 1. – Pp. 23-49.

- Думский Ю.В., Нефтеполимерные смолы и новые возможности их использования / Ю.В. Думский, Г.Ф. Чередникова, С.Ю. Думский // Лакокрасочные материалы и их применение : науч. журнал. – 2007. – № 10. – С. 8-12.

- Бондалетов В.Г. Комплексная переработка жидких продуктов пиролизных производств этилена и пропилена : дисс. ... д-ра техн. наук: спец. 02.00.13 / В.Г. Бондалетов. – Томск, 2014. – 348 с.

- Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. – Изд. 2-ое, [перераб. и доп.]. – М. : Изд-во "Химия", 1976. – 512 с.

- Мітіна Н.С. Водно-дисперсійні плівкоутворювачі на основі кополімерів ненасиченої фракції C₉ термолізу нафти. Синтез та властивості / Н.С. Мітіна, О.С. Заїченко, М.М. Братичак, Л.Г. Політікова // Хімічна промисловість України : наук.-виробн. журнал. – 2006. – № 3 (74). – С. 14-17.

- Constantin V.U. Synthesis and Characterization of Oligomers / V.U. Constantin, I.I. Negulescu // CRC Press. – 1991. – 384 p.

- Одабашьян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза / Г.В. Одабашьян, В.Ф. Швец. – М. : Изд-во "Химия", 1992. – 240 с.

- Торопцева А.М. Лабораторный практикум по химии высокомолекулярных соединений / А.М. Торопцева, К.В. Белгородская, В.М. Бондаренко. – Л. : Изд-во "Химия", 1972. – 416 с.

- Карякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М.И. Карякина. – М. : Изд-во "Химия", 1988. – 272 с.

- Практикум по физической химии / под ред. С.В. Горбачева. – М. : Изд-во "Выш. шк.", 1974. – 495 с.

Фуч У.В., Савчын З.Ю., Субтельний Р.А., Дзіняк Б.О. Коолігомеризація непредельних углеводородов фракції C₉ в обратных эмульсиях

Исследован процесс получения коолигомеров путем коолигомеризации в эмульсии второго рода углеводородной фракции C₉ жидких продуктов пиролиза. Установлена зависимость физико-химических характеристик коолигомера от природы эмульгатора, соотношение [дисперсионная фаза ÷ дисперсионная среда]. Вывявлена зависимость изменения ненасыщенности олигомеризата в ходе процесса. Исследованы основные закономерности процесса коолигомеризации в эмульсии второго рода, изучено влияние основных факторов на процесс, а также исследовано молекулярно-массовое распределение коолигомеров.

Ключевые слова: коолигомеризация, эмульсия, коолигомер, эмульгатор, гидрофильно-липофильный баланс, молекулярно-массовое распределение, фракционирование.

Fuch U.V., Savchyn Z.Yu., Subtelnyy R.O., Dzinyak B.O. Cooligomerization of Unsaturated Hydrocarbons of C₉ Fraction at the Inverse Emulsion

The process of cooligomers obtaining by cooligomerization at the type 2 emulsion of C₉ hydrocarbon fraction of liquid pyrolysis products has been investigated. The dependence of the physicochemical properties of cooligomer on the emulsifier nature and ratio [dispersion phase] ÷ [dispersion medium] has been determined. The dependence of oligomerization unsaturation changing during the process has been discovered. The basic regularities of type 2 emulsion cooligomerization and the molecular weight distribution of cooligomers have been investigated, influence of the main factors on the process has been studied.

Keywords: cooligomerization, emulsion, co-oligomer, emulsifier, hydrophilic lipophilic balance (HLB), molecular weight distribution, fractionation.