

- Shaker, N. O. Adsorption and inhibitive properties of fatty imidazoline surfactants on mild steel [Текст] / N. O. Shaker, E. E. Badr, E. M. Kandeel. – Pelagia Research Library. Der Chemica Sinica. – 2011. – 2 (4): p. 26-35.
- Theoretical and experimental studies of structure and inhibition of imidazoline derivatives [Текст] / D.Wang, S. Li, Y. Ying, M. Wang, H. Xiao, Z. Chen – Corros. Sci. – 1999. – Vol. 41.
- Мельник, А. П. Дослідження утворення алкілімідазолінів з ріпакової олії [Текст] / А. П. Мельник, С. О. Крамарев, В. А. Руднев – Вісник НТУ «ХПІ». – 2010. - № 44. – С.87-92.
- Крамарев, С. О. Технологія одержання поверхнево-активних діацилгліцеринів та алкілімідазолінів амідуванням ріпакової олії [Текст]: автореф. дис. .. канд. техн. наук: спец. 05.18.06 “Технологія жирів, ефірних масел і парфумерно-косметичних продуктів” / С. О. Крамарев. – Харків, 2013. – 21 с.
- Mittal K. L. Micellization, solubilization, and microemulsions [Текст] / K. L. Mittal // American Chemical Society. – 1977 – 945 p.
- U.S. Pat. № 4464288. Emulsifier system / L.H. Sanders – 1984.
- Жогло, Ф. А. Жирсахара. Получение, свойства, применение [Текст] / Ф. А. Жогло // М. – Медицина. – 1975.

Досліджено процес суспензійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉ рідких продуктів піролізу в присутності органічних пероксидів. Встановлено залежність фізико-хімічних характеристик коолігомеру від природи ініціатора, зміну ненасиченості олігомеризату в ході процесу, вибрано стабілізатор суспензії, запропоновано ряд осаджувачів для стадії виділення коолігомеру

Ключові слова: суспензійна коолігомеризація, вуглеводнева фракція, ініціатор, коолігомер

Исследован процесс суспензионной коолигомеризации непредельных углеводородов фракции C₉ жидких продуктов пиролиза в присутствии органических пероксидов. Установлена зависимость физико-химических характеристик соолигомеров от природы инициатора, изменение ненасыщенности олигомеризата в ходе процесса, выбран стабилизатор суспензии, предложен ряд осадителей для стадии выделения соолигомеров

Ключевые слова: суспензионная коолигомеризация, углеводородная фракция, инициатор, коолигомер

УДК 678.747

ДОСЛІДЖЕННЯ СУСПЕНЗІЙНОЇ КООЛІГОМЕРИЗАЦІЇ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ФРАКЦІЇ C₉, ІНІЦІЙОВАНА ОРГАНІЧНИМИ ПЕРОКСИДАМИ

О. М. Орбчук
Аспірант*

E-mail: or_oksana@ukr.net

У. В. Фуч
Аспірант*

E-mail: ylankafy4@mail.ru

Р. О. Субтельний
Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: subtelnyu@gmail.com

Б. О. Дзіняк
Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: dzinyak@lp.edu.ua

*Кафедра технології органічних продуктів
Національний університет

«Львівська політехніка»

вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

1. Вступ

Розвиток хімічної промисловості та розширення областей застосування декоративних і захисних матеріалів ставить перед лакофарбовою галуззю безліч різноманітних технічних завдань. До них відносяться не тільки покращення якості до світових стандартів,

але і зниження собівартості виробленої продукції. Одну з головних ролей в цьому відіграє модифікація лакофарбових матеріалів коолігомерами, які одержують з побічних продуктів процесів нафтопереробки. Враховуючи наявність сировини – побічних продуктів піролізу етиленових установок та широкої сфери застосування коолігомерів, їх виробництво є актуальним.

2. Постановка проблеми

В даний час у промислових умовах коолігомеризацію вуглеводневих фракцій технологічно реалізують з додаванням у розчин олігомеру каталізаторів (каталітична) та ініціаторів (ініційована). Вуглеводнева фракція є сумішшю насичених вуглеводнів в яких розчинений мономер (ненасичені вуглеводні) [1]. Проте, промисловим методам ініційованої олігомеризації властиво застосування високих температур реакції (453...473 К), тривалість реакції (6...8 год.), складність виділення цільових продуктів, невисока молекулярна маса отриманих коолігомерів (600...900) та достатньо високе їх забарвлення (40...100 мг I₂/100 мл), що істотно впливає не лише на властивості, а й на собівартість коолігомеру [2].

З метою усунення недоліків, властивих виробничим процесам, запропоновано проводити процес коолігомеризації в суспензії [3].

3. Літературний огляд

Суспензійна полімеризація – це полімеризація у краплинах мономеру, диспергованого у рідкій фазі. Для проведення суспензійної полімеризації використовують такі компоненти: дисперсійне середовище (найчастіше вода); мономер; ініціатор; стабілізатор суспензії [4]. У дисперсійному середовищі розчиняють стабілізатор суспензії, а потім додають мономер з розчиненим у ньому ініціатором. Полімеризація відбувається в краплях диспергованого мономеру, і при цьому зростає їх в'язкість. Процес суспензійної полімеризації протікає за типовим для блочної полімеризації механізмом, причому кожна гранула є мікроблоком [5].

На процес коолігомеризації впливає багато різних факторів. Розміри частинок утвореної суспензії визначаються розмірами крапель вихідної емульсії, які, в свою чергу залежать від умов перемішування, величини міжфазного натягу, визначеного природою стабілізатора і мономеру, і ефективністю ініціювання [6]. Від інтенсивності перемішування залежить теплопередача від реакційної маси до стінок реактора які охолоджуються. Для створення найкращих умов теплопередачі потрібно забезпечити максимальні швидкості потоків в апараті, але перемішування лімітується необхідною дисперсністю кінцевого продукту. Оптимальна інтенсивність перемішування визначається окремо для кожного полімеризатора в залежності від його конструкції і рецептурного складу реакційної суміші [7]. На жаль, переважна більшість наукових праць присвячені суспензійній полімеризації однієї речовини (наприклад стиролу) [8].

У роботі подано результати досліджень суспензійної коолігомеризації суміші ненасичених вуглеводнів фракції C₉ рідких продуктів піролізу дизельного палива, з одержанням коолігомерів.

Відомими ініціаторами процесу суспензійної полімеризації є: ацилпероксида, гідропероксида, термостабільні алкіл пероксида [7]. У ряді робіт досліджувалися використання амінопероксидних та кремнійорганічних пероксидів [1, 9, 10].

4. Встановлення основних закономірностей суспензійної коолігомеризації

Метою наших досліджень було встановити основні закономірності коолігомеризації в суспензії ненасичених вуглеводнів фракції C₉; розробити основні технології виробництва коолігомерів шляхом суспензійної коолігомеризації.

Як сировину для коолігомеризації (дисперсійну фазу) використовували фракцію C₉ рідких продуктів піролізу дизельного палива, одержану на ТОВ „Карпатнафтохім” (м.Калуш, Івано-Франківська обл.): густина – 925 кг/м³; бромне число – 68 г Br₂/100г; молекулярна маса – 102; вміст ненасичених сполук до 45 % у т.ч. стиролу 17,85 %, вінілтолуолів 6,99 %, дициклопентадієну 18,00 %, індену 1,25 %.

Дисперсійне середовище - вода.

Як ініціатори коолігомеризації використовували: пероксид бензоїлу (ПБ) технічний виробництва „MERCCK” (Німеччина) з вмістом основного продукту не менше 76,2 %, температура термолізу – 380К;

ди-*трет*-бутилпероксид (ДТБП) технічний виробництва „Akzo Nobel” (Фінляндія), марки Trigopox B з вмістом основного продукту не менше 98,0 %, температура термолізу – 353 К;

гідропероксид ізопропілбензолу (ГПБ) технічний виробництва „Akzo Nobel” (Фінляндія), марки Trigopox K-80 з вмістом основного продукту не менше 98,0 %, температура термолізу – 386 К.

У реакційну суміш ініціатор подавали у вигляді розчину у фракції C₉.

Стабілізатори суспензії: полівініловий спирт (ПВС), крохмаль (1%-й водний розчин), поліетиленгліколи (ПЕГ-35, ПЕГ-4000, ПЕГ-6000). Для процесу використовували 0,1%-й розчин стабілізатора у воді.

Синтез коолігомерів суспензійною коолігомеризацією проводили у тригорлій колбі оснащений мішалкою. Сировину (фракцію C₉ і дисперсійнесередовище)увідповіднихспіввідношеннях подавали у тригорлу колбу, туди ж додавали розраховану кількість розчину ініціатора і стабілізатора суспензії. Після завантаження реагентів інтенсивно перемішували мішалкою і одночасно нагрівали до заданої температури. Одержану суміш осаджували, відфільтровували та досушували у вакуум-сушильний шафі при температурі 343 К. Для одержаного продукту визначали вихід продукту (у перерахунку на фракцію C₉) і фізико-хімічні показники: ненасиченість (бромне число), показник кольору за йодометричною шкалою (ЙМШ) і температуру розм'якшення.

Нами досліджено вплив різної природи ініціаторів і співвідношення дисперсійна фаза (фракція C₉) : дисперсійне середовище (вода) на фізико-хімічні показники коолігомерів (табл. 1). Дослідження проводили при температурі 353К, концентрації ініціаторів – 1% мас. (в перерахунку на фракцію C₉), при співвідношенні компонентів [фракція C₉] : [вода] = [1:1] ÷ [1:3] впродовж трьох годин. Для стабілізації суспензії використовували полівініловий спирт. Збільшення частки води вдвоє по відношенні до фракції C₉ інтенсифікує процес коолігомеризації: вихід коолігомеру значно зростає при ініційованні ДТБП і ГПБ і є максимальним при використанні ПБ (24,0 % мас.). При збільшенні частки води в реакційній суміші спостерігається незначний приріст

виходу продукту (при використанні ініціаторів ДТПБ і ППБ). Показник кольору отриманих коолігомерів є невисоким (20...30 мг I₂/100 мл за ЙМШ) і незначно змінюється при зміні співвідношення компонентів суспензійної коолігомеризації. Зміна бромного числа, яке характеризує ненасиченість коолігомеру, корелюється із зміною виходу продукту. Отже найбільш виправданим є проведення коолігомеризації при співвідношенні компонентів [фракція С₉] : [вода] = [1:1] ÷ [1:2], ініційованої пероксидом бензоїлу.

Залежність виходу та фізико-хімічних характеристик коолігомеру від природи ініціатора (T = 353 К, τ = 3 год; концентрація ініціатора 1,0%мас.)

Ініціатор	Ініціатор								
	ПБ			ДТПБ			ППБ		
Об'ємне співвідношення фракція С ₉ :вода	1:1	1:2	1:3	1:1	1:2	1:3	1:1	1:2	1:3
Вихід коолігомеру, %мас	13,2	24,0	12,0	7,7	13,7	14,5	11,3	16,0	17,1
Бромне число, г Вг ₂ /100г	32,30	30,30	34,18	38,89	34,74	32,22	35,10	34,81	33,96
Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100 мл	30	20	20	30	20	30	30	30	30
Температура розм'якшення, К	336	352	347	345	349	350	332	330	326

Для коолігомеризації при співвідношенні компонентів [фракція С₉] : [вода] = [1:1] ÷ [1:2] (ініціатор ПБ) проводили дослідження динаміки перебігу процесу в часі при температурі 318 К та концентрації ініціатора в межах 0,6...1,0% мас. (рис. 1). Впродовж рівних проміжків часу проведення експерименту визначали ненасиченість олігомеризату методом відбору проб з реакційної суміші.

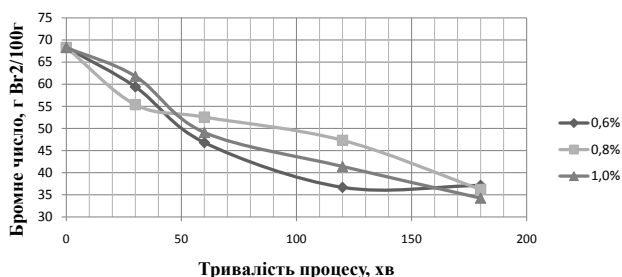


Рис. 1. Залежність зміни ненасиченості олігомеризату від тривалості процесу коолігомеризації

Бромне число олігомеризату суттєво зменшується впродовж першої години проведення дослідів (від 69,3 г Вг₂/100 г до 46,8 г Вг₂/100 г при концентрації ПБ 0,6% мас.; до 52,6 г Вг₂/100 г при концентрації ПБ 0,8% мас.; до 49,1 г Вг₂/100 г при концентрації ПБ 1,0% мас.) і незначно спадає впродовж наступних двох годин (до 37,1 г Вг₂/100 г; до 36,3 г Вг₂/100 г; до

34,3 г Вг₂/100 г відповідно до підвищення концентрації ПБ). Оскільки значення бромного числа корелюється із виходом коолігомеру, можна стверджувати про те, що основна частина реакційноздатних вуглеводнів фракції С₉ (мономерів) реагує на початкових етапах коолігомеризації.

З метою визначення впливу природи стабілізатора на фізико-хімічні властивості коолігомеру проводили процес коолігомеризації при співвідношенні компонентів [фракція С₉] : [вода] = [1:1] ÷ [1:2] в присутності стабілізаторів різної природи (табл. 3).

Для стабілізації реакційної суміші, на противагу з найбільш застосовуваним в промисловості полівініловим спиртом (ПВС), використовували: 1 %-й розчин крохмалю, поліетиленгліколі різної молекулярної маси (ПЕГ-6000, ПЕГ- 4000, ПЕГ-35). Розчинність стабілізаторів в водному середовищі наведена в табл. 2.

Процес суспензійної коолігомеризації проводили при температурі 353 К, концентрації ініціатора пероксиду бензоїлу 1 % мас., концентрації стабілізатора – 0,1 % мас. і співвідношенні [фракція С₉] : [вода] = [1:1] ÷ [1:2]. Як показали дослідження, використання стабілізаторів різної природи не суттєво впливає на вихід коолігомеру, але температура розм'якшення коолігомерів дещо різниться (найтвердіший коолігомер (температура розм'якшення 343 К) одержали при використанні ПЕГ-35). Проте, слід зазначити, що ПВС і крохмаль важко виділити разом з водним середовищем, оскільки значна їх кількість залишається, відповідно, в олігомеризаті і коолігомері, що істотно впливає на властивості останнього. Розчинні ж у воді стабілізатори, під час розділення вуглеводневої суміші, можуть використовуватися в наступних циклах коолігомеризації.

Таблиця 2

Розчинність стабілізаторів в водному середовищі

Середовище	полівініловий спирт	крохмаль	ПЕГ-6000	ПЕГ- 4000	ПЕГ-35
вода	+	(набухає)	+	+	+

Таблиця 3

Вплив природи стабілізатора на вихід і фізико-хімічні властивості коолігомеру (T= 353 К, τ = 3 год.; концентрація ініціатора 1,0%мас.)

Властивості коолігомеру	Стабілізатор суспензії				
	ПВС	крохмаль	ПЕГ-6000	ПЕГ-4000	ПЕГ-35
Вихід коолігомеру, % мас.	15,7	14,2	11,0	15,1	14,7
Бромне число, г Вг ₂ /100 г	41,5	43,7	47,1	41,8	42,9
Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100 мл	30	40	30	40	40
Температура розм'якшення, К	341	327	328	337	343

Оскільки в промисловості виділення коолігомеру з олігомеризату здійснюють шляхом атмосферної та вакуумної дистиляції, нами запропоновано виділити продукт осадженням. Щоб визначити найбільш ефективний осаджувач коолігомеру з реакційної суміші олігомеризат об'ємом 1 мл, одержаний суспензійною коолігомеризацією, розчиняли в бензолі і додавали по 1 мл осаджувача через визначений проміжок часу.

Досліджено ряд осаджувачів: ізопропіловий спирт, циклогексанол, циклогексан, гексан, н-бутанол, ізобутанол, циклогексанон, етанол, петролейний ефір, ізоаміловий спирт, гептан.

Під час подачі першої порції осаджувача у зразках з гексаном, етанолом, петролейним ефіром, гептаном, циклогексанолом, н-бутанолом, ізобутанолом, циклогексаном розчини помутніли. Після додавання другої порції осаджувача коолігомер виділився в чотирьох перших зразках. При додаванні третьої порції спостерігали ті ж результати експерименту, що в попередньому випадку.

Найефективнішим осаджувачем виявився гептан, тому що осадження продукту відбулось відразу ж після перемішування. З петролейним ефіром і гексаном спостерігали осадження, але в меншій кількості. При додаванні етилового спирту об'ємом 1 мл відбулось незначне осадження, а при додаванні 2 мл відбулось осадження в більшій кількості. Таким чином, за ефективністю осаджувачі можна розмістити в ряд:

етанол→гексан→петролейний ефір→гептан

5. Апробація результатів досліджень

Запропонована нами технологія одержання коолігомерів з вуглеводневої фракції C_9 рідких побічних продуктів піролізу етиленових виробництв на сьогодні не реалізована в промислових масштабах. Однак суспензійну коолігомеризацію фракції C_9 можна проводити на діючому технологічному обладнанні цеху синтетичних нафтополімерних смол ДП «Орісіл-Калуш» ТОВ „Карпатнафтохім” в м. Калуш Івано-Франківської області.

6. Висновки

Проведено дослідження суспензійного методу процесу коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 . Досліджено вплив співвідношення компонентів, температури, природи ініціаторів і стабілізаторів на вихід і фізико-хімічні показники коолігомерів. Для менш енергоємного виділення коолігомеру з олігомеризату запропоновано ряд осаджувачів. Таким чином, проведення коолігомеризації в суспензії дозволяє одержати продукт із виходом до 24,0 % мас. і низьким показником кольору (20...30 мг $J_2/100\text{ см}^3$). Запропонована нами технологія дозволяє скоротити тривалість і знизити температуру процесу порівняно з промисловим методом.

Література

1. Думский, Ю. В. Химия и технология нефтеполимерных смол [Текст] / Ю. В. Думский, Б. И. Но, Г. М. Бутов. - М.: Химия, 1999. - 312 с.
2. Субтельний, Р. О. Суспензійна коолігомеризація вуглеводнів фракції C_9 з використанням гідропероксиду ізопропілбензолу [Текст] / Р. О. Субтельний, О. М. Оробчук, Ю. А. Курташ, Б. О. Дзіняк // Вісник Національного університету „Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2012. - № 726. - С. 187 - 189.
3. Субтельний, Р. А. Суспензионная коолигомеризация побочных продуктов процесса пиролиза [Текст] / Р. А. Субтельний, О. М. Оробчук, Ю. А. Курташ, Б. О. Дзіняк // Науч.-практ. конф. „ Нефтегазопереработка-2011”: Тез. док. - Уфа (Россия), 2011. - С. 65-66.
4. Dowding, P. J. Suspension polymerisation to form polymer beads [Текст] / P. J. Dowding, B. Vincent // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. - 2000. - №161. - P. 259-269.
5. Odian, G. Principles of Polymerization [Текст] / G. Odian. - New-York, 2004. - 839p.
6. Hansen, F. K. Particle Formation Mechanism Emulsion [Текст] / F. K. Hansen, J. Ugelstad. - New-York.: Polymerization, 1982. - 192 p.
7. Platzer, B. The influence of local flow conditions on the particle size distribution in an agitated vessel in the case of suspension polymerisation of styrene [Текст] / B. Platzer, R.-D. Klodt, B. Hamann, K.-D. Henkel // Chemical Engineering and Processing. - 2005. - № 44. - P.1228-1236.
8. Kotoulas, C. A generalized population balance model for the prediction of particle size distribution in suspension polymerization reactors [Текст] / C. Kotoulas, C. Kiparissides // Chemical Engineering Science. - 2006. - № 61. - P. 332 - 346.
9. Субтельний, Р. О. Одержання коолігомерів на основі суміші ненасичених вуглеводнів з використанням амінопероксидів: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.17.04 [Текст] / Р. О. Субтельний; Нац. ун-тет „Львівська політехніка”. - Львів, 2005. - 20 с.
10. Wieme, J. Initiator efficiency modeling for vinyl chloride suspension polymerization [Текст] / J. Wieme, Marie-Francoise Reyniers, B. G. Marin // Chemical Engineering Journal. - 2009. - № 154. - P. 203-210.