

Досліджено процес коолігомеризації в емульсії ненасичених вуглеводнів фракції C_9 рідких побічних продуктів піролізу в присутності водорозчинних ініціаторів та емульгаторів. Встановлено залежність фізико-хімічних характеристик коолігомеру від природи та концентрації ініціатора та емульгатора. Вивчено динаміку зміни ненасиченості олігомеризату в ході процесу. Визначено критичну концентрацію міцелоутворення для використовуваних емульгаторів, встановлено оптимальні концентрації. Вибрано оптимальний ініціатор та стабілізатор емульсії (емульгатор) для процесу коолігомеризації в емульсії

Ключові слова: емульсійна коолігомеризація, фракція C_9 , ініціатор, емульгатор, коолігомер

Исследован процесс соолигомеризации в эмульсии непредельных углеводородов фракции C_9 жидких побочных продуктов пиролиза в присутствии водорастворимых инициаторов и эмульгаторов. Установлена зависимость физико-химических характеристик соолигомера от природы и концентрации инициатора и эмульгатора. Изучена динамика изменения ненасыщенности олигомеризата в ходе процесса. Определена критическая концентрация мицеллообразования для используемых эмульгаторов, установлены оптимальные концентрации. Выбран оптимальный инициатор и стабилизатор эмульсии (эмульгатор) для процесса соолигомеризации в эмульсии

Ключевые слова: эмульсионная соолигомеризация, фракция C_9 , инициатор, эмульгатор, соолигомер

УДК 678.747

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.47205

ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ПРИРОДИ ЕМУЛЬГАТОРА НА ПРОЦЕС КООЛІГОМЕРИЗАЦІЇ В ЕМУЛЬСІЇ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ ФРАКЦІЇ

У. В. Фуч

Аспірант*

E-mail: ylankafy4@mail.ru

Б. О. Дзіняк

Доктор технічних наук, доцент*

E-mail: dzinyak@lp.edu.ua

Р. О. Субтельний

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: subtelnny@gmail.com

*Кафедра технології органічних продуктів
Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

1. Вступ

Збільшення обсягів виробництва етилену і пропілену призводить до утворення значної кількості рідких побічних продуктів піролізу (РППП), які необхідно утилізувати. Одним із перспективних методів використання цих продуктів є їх коолігомеризація з утворенням коолігомерів, які широко використовуються у різних галузях промисловості. Для кожного з промислових методів виробництва коолігомерів (термічна, ініційована й каталітична олігомеризація) властивою є низка недоліків. Тому актуальним є дослідження, що спрямоване на створення нової технології отримання коолігомерів, а саме емульсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 , яка дозволяє скоротити тривалість процесу і одержати коолігомери з низьким показником кольору.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Характерною рисою емульсійної системи є наявність поверхні розділу між полярною (вода) і неполярною або слабополярною (мономер) фазами [1]. Фізико-хімічні властивості поверхні залежать від бу-

дови мономеру, типу емульгатора, його концентрації, співвідношення фаз мономер-вода. Коолігомеризація може проходити з використанням малорозчинних або нерозчинних у воді мономерів та ініціаторів, емульгаторів різного типу з утворенням коолігомерів, розчинених у мономері. При достатньо високих концентраціях поверхнево активних речовин (ПАР) у водних розчинах утворюються міцели емульгатора. Мономер частково розчиняється в міцелах, а частково залишається в системі у вигляді досить великих крапель (діаметр близько 10^{-4} см), стабілізованих емульгатором [2].

Як показали попередні дослідження [3], великий вплив на процес емульсійної коолігомеризації має процес емульгування. Швидкість емульгування залежить від механічних факторів: чим більша швидкість перемішування, тим швидше емульсія досягає максимального, або близького до нього ступеня дисперсності. Емульгування здійснюють механічним перемішуванням компонентів емульсії за допомогою мішалки. Вплив на швидкість емульгування має величина міжфазного натягу: чим вона нижча, тим швидше утворюється емульсія. Однак стійкість емульсії визначається тільки міцністю і еластичністю захисних оболонок з ПАР [4].

Процес емульсійної коолігомеризації характеризується помірними температурними межами і високою швидкістю, при цьому одержують коолігомер з порівняно високою молекулярною масою. Емульсійна суміш містить дисперсійну фазу (фракція C_9), дисперсійне середовище (воду), емульгатор та ініціатор. Переважно, для емульгування використовують різноманітні мила: олеати, стеарати, сіль сульфокислоти парафінових висококиплячих вуглеводнів, касторове масло [5, 6]. Ініціаторами емульсійної коолігомеризації є водорозчинні пероксиди та гідрпероксиди (пероксид водню), персульфати амонію або калію, які додають до реакційної суміші в кількості 0,1–1,0 % від маси мономеру [7, 8].

Використання води як дисперсійного середовища забезпечує хорошу теплопередачу реакційної суміші, легке відведення тепла і підтримання ізотермічних умов у зоні реакції, полегшує контроль температури, зменшує в'язкість реакційного середовища. Це дозволяє суттєво знизити температуру процесу (на 100...120 К в порівнянні з ініційованою коолігомеризацією в розчині) та тривалість реакції, одержати коолігомери з низьким показником кольору, спростити виділення цільового продукту [9, 10].

3. Мета та задачі дослідження

Метою досліджень є вивчення впливу природи емульгатора на процес коолігомеризації в емульсії вуглеводневої фракції C_9 .

Для досягнення мети поставлено такі задачі досліджень:

- вивчити вплив природи ініціаторів на вихід і фізико-хімічні показники коолігомерів;
- дослідити поверхнево-активні властивості використовуваних емульгаторів, визначити критичну концентрацію міцелотворення та поверхневий натяг у точці, що відповідає ККМ;
- визначити закономірності емульсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 в присутності емульгаторів різної природи.

4. Матеріали та методи дослідження

Для одержання коолігомерів як сировину використовували: фракцію C_9 рідких побічних продуктів піролізу дизельного палива з густиною 939 кг/м³; бромним числом – 68 г $Br_2/100$ г; молекулярною масою – 102; вмістом ненасичених сполук до 45,0 % (у т. ч. стиролу – 17,9 %, вінілтолуолів – 7,0 %, дициклопентадієну – 18,0 %, індену – 1,3 %).

Дисперсійне середовище – вода.

Як ініціатори коолігомеризації використовували:

- персульфат калію ($K_2S_2O_8$) – безколірні білі кристали, розчинні у воді (6,1 г/100г при 25 °С);
- пероксид водню (H_2O_2) – розчинний у воді.

У реакційну суміш ініціатор подавали у вигляді водного розчину.

Використовували емульгатори для стабілізації емульсії: Е-30 – суміш лінійних алкансульфонатів з довжиною вуглецевого ланцюга – С15; стеарат натію ($C_{17}H_{35}COONa$) і олеат натрію ($C_{17}H_{33}COONa$) – розчинні у воді.

Синтез коолігомерів в емульсії проводили у тригорлій колбі оснащений мішалкою. Сировину (фракцію C_9 і дисперсійне середовище) у відповідних співвідношеннях подавали у тригорлу колбу, туди ж додавали розраховану кількість розчину ініціатора і емульгатора. Після завантаження реагентів інтенсивно перемішували мішалкою і одночасно нагрівали до заданої температури. Одержану суміш центрифугували та досушували у вакуум-сушильній шафі при температурі 343 К. Для одержаного продукту визначали вихід продукту (у перерахунку на фракцію C_9) і фізико-хімічні показники: ненасиченість (бромне число), показник кольору за йодометричною шкалою (ЙМШ), температуру розм'якшення та молекулярну масу.

5. Результати дослідження впливу природи емульгатора на вихід і основні властивості продуктів коолігомеризації та їх обговорення

Досліджено вплив ініціаторів різної природи на фізико-хімічні показники коолігомерів (табл. 1). Дослідження проводили при температурі 323 К, концентрація емульгатора Е-30 – 0,7 % мас., і різних концентраціях ініціаторів – 0,5; 1,0; 1,5 та 2,0% мас. (в перерахунку на фракцію C_9), при співвідношенні компонентів [фракція C_9]:[вода]=[1:2], впродовж трьох годин. Результати досліджень наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Залежність виходу та фізико-хімічних характеристик коолігомеру від природи ініціатора

Ініціатор	$K_2S_2O_8$				H_2O_2			
	0,5	1,0	1,5	2,0	0,5	1,0	1,5	2,0
Концентрація, % мас.	0,5	1,0	1,5	2,0	0,5	1,0	1,5	2,0
Вихід коолігомеру, % мас	16,1	17,8	17,5	17,0	14,1	15,6	15,3	15,1
Бромне число, г $Br_2/100$ г	35,4	33,3	32,6	32,1	41,5	43,5	44,3	44,6
Молекулярна маса	750	810	805	805	625	640	645	645
Температура розм'якшення, К	348	358	348	348	343	348	348	343
Колір за ЙМШ, мг $I_2/100$ мл	30	40	40	40	20	20–30	30	30

Як видно із наведених даних, найвищого виходу продукту вдалося досягти при використанні ініціатора персульфату калію (~ 18,0 %). Також задовільними є і фізико-хімічні властивості коолігомерів, отриманих з використанням цього ініціатора, а саме: при найвищому виході 17,8 % мас. коолігомери володіють найнижчим бромним числом (33,3 г $Br_2/100$ г), яке характеризує ненасиченість коолігомеру, і найвищою молекулярною масою (810). Зміна ненасиченості коолігомерів корелюється із зміною виходу продукту.

З метою визначення динаміки проходження коолігомеризації в емульсії з використанням ініціаторів різної природи в часі, проводили дослідження при температурі 323 К та концентрації ініціаторів в межах 0,5...2,0 % мас. (рис. 1). Впродовж рівних проміжків часу проведення експерименту визначали ненасиченість олігомеризату методом відбору проб з реакційної суміші.

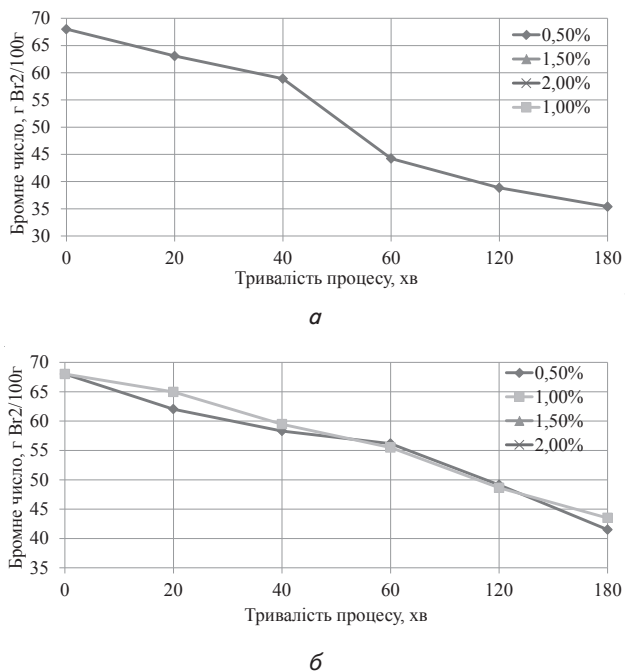


Рис. 1. Залежність зміни фізико-хімічних властивостей коолігомеризату від тривалості процесу коолігомеризації в емульсії з використанням ініціатора: *а* – персульфату калію (ПК); *б* – пероксиду водню (ПВ)

Бромне число олігомеризату стабільно зменшується впродовж всього процесу: для ПК від 68,0 г Br₂/100 г до 35,4 г Br₂/100 г при концентрації 0,5 % мас.; до 33,3 г Br₂/100 г при концентрації 1,0 % мас.; до 32,6 г Br₂/100 г при концентрації 1,5 % мас.; до 32,1 г Br₂/100 г при концентрації 2,0 % мас., для ПВ від 68,0 г Br₂/100 г до 41,5 г Br₂/100 г при концентрації 0,5 % мас.; до 43,5 г Br₂/100 г при концентрації 1,0 % мас.; до 44,3 г Br₂/100 г при концентрації 1,5 % мас.; до 44,6 г Br₂/100 г при концентрації 2,0 % мас. що пояснюється специфікою процесу емульсійної коолігомеризації. Значення бромного числа корелюється із виходом коолігомеру.

Колір коолігомерів, отриманих в присутності різних ініціаторів, коливається у вузьких межах (20–40 мг I₂/100 мл за ЙМШ) і незначно змінюється при зміні концентрації ініціаторів емульсійної коолігомеризації, тому можна вважати, що цей показник практично не залежить від природи ініціатора.

Дослідження впливу природи ініціатора показали, що оптимальним ініціатором процесу коолігомеризації в емульсії є персульфат калію, однак концентрація ініціатора немає значного впливу на процес. Тому, надалі використовуємо ініціатор персульфат калію в концентрації 1,0 % мас.

Для створення емульсії використовувались наступні емульгатори: Е-30, стеарат- і олеат натрію. Попередньо для всіх емульгаторів була визначена критична концентрація міцелоутворення (ККМ) сталагмометричним методом (метод відриву краплі) [4].

Отримані значення ККМ показують, що дані емульгатори мають найнижче значення поверхневого натягу при концентрації 0,7 % мас. Найбільш ефективно знижує поверхневий натяг аніоноактивний емульгатор Е-30 (до 15,2 мН/м), при цьому поверхневий натяг для емульгаторів C₁₇H₃₃COONa і C₁₇H₃₅COONa, відповід-

но, 30,3 і 27,3 мН/м. Для використовуваних емульгаторів характерне стрімке падіння поверхневого натягу в області ККМ, після якого значення поверхневого натягу практично не змінюється.

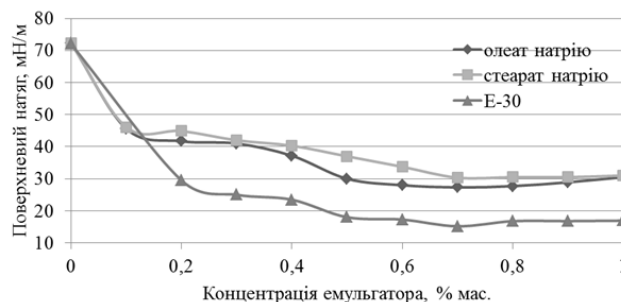


Рис. 2. Ізотерма поверхневого натягу

Також істотно відрізняється стійкість емульсії: при використанні емульгатора Е-30 емульсія є більш стійкою, ніж при використанні емульгаторів C₁₇H₃₃COONa і C₁₇H₃₅COONa.

Для визначення впливу природи емульгатора на процес коолігомеризації в емульсії та фізико-хімічні властивості коолігомеру, проводили процес при наступних умовах: температура процесу 323 К, співвідношення компонентів [фракція С₉]:[вода]=[1:2], концентрація ініціатора персульфату калію – 1,0 % мас., при різних концентраціях емульгаторів, впродовж трьох годин.

Дослідження природи емульгаторів на фізико-хімічні властивості коолігомерів показали (табл. 2), що природа емульгатора має суттєвий вплив на процес. Також вихід і властивості коолігомеру залежать від кількості емульгатора: із збільшенням концентрації емульгатора збільшується вихід і покращуються властивості продукту, однак ця залежність проявляється до оптимальної концентрації 0,7 % мас. (ККМ), після цієї концентрації вихід дещо зменшується.

Таблиця 2

Залежність виходу коолігомеру від концентрації емульгаторів різної природи

Емульгатор	Е-30			C ₁₇ H ₃₃ COONa			C ₁₇ H ₃₅ COONa		
	0,5	0,7	1,0	0,5	0,7	1,0	0,5	0,7	1,0
Концентрація, % мас.	0,5	0,7	1,0	0,5	0,7	1,0	0,5	0,7	1,0
Вихід коолігомеру, %мас.	16,1	17,8	17,5	11,5	10,6	9,8	11,2	10,4	9,6
Бромне число, г Br ₂ /100 г	39,2	33,3	34,7	30,0	31,2	33,6	41,2	41,0	44,0
Молекулярна маса	700	810	785	490	425	375	450	405	375
Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100мл	30	40	40	50	50	50	50	50	50
Температура розм'якшення, К	357	358	348	353	348	344	350	348	343

Згідно одержаних результатів, із запропонованих емульгаторів найефективнішим виявився Е-30. Використання в якості емульгаторів солей лужних металів з жирними кислотами, а саме олеату та стеарату натрію не

забезпечує високого виходу коолігомерів і, відповідно, задовільних фізико-хімічних характеристик продукту.

5. Висновки

Проведено дослідження одержання коолігомерів емульсійною коолігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракції C₉. Досліджено вплив природи ініціаторів і емульгаторів на вихід і фізико-хімічні показники коолігомерів. Встановлено, що ініціатор пероксид водню не забезпечує достатній вихід коолігомеру, також фізико-хімічні властивості, а саме: бромне число, температура розм'якшення та молекулярна маса, є дещо нижчими, що негативно впливає на фізико-механічні і експлуатаційні властивості одержаних продуктів.

Оскільки основним критерієм ефективності ініціатора є вихід коолігомеру, то, виходячи із вищенаведе-

них результатів оптимальним ініціатором емульсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉ є персульфат калію, а емульгатор – Е-30.

Досліджено поверхнево-активні властивості використовуваних емульгаторів. Встановлено, що критична концентрація міцелоутворення, при якій спостерігаємо найнижчий поверхневий натяг, яка відповідає оптимальній концентрації емульгатора становить 0,7 % мас. Для підтвердження цього було ретельно досліджено ізотерми поверхневого натягу для емульгаторів різної природи, яка показує існування екстремуму в діапазоні концентрацій 0,4–0,7 % мас. Досліджено закономірності емульсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉ в присутності емульгаторів різної природи. Встановлено, що збільшення кількості емульгатора до ККМ позитивно впливає на вихід та фізико-хімічні властивості продукту.

Література

1. Hansen, F. K. Particle nucleation in emulsion polymerization. I. A theory for homogeneous nucleation [Text] / F. K. Hansen, J. Ugelstad // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. – 1978. – Vol. 16, № 8. – P. 1953–1979. doi:10.1002/pol.1978.170160814
2. Грицкова, И. А. Межфазные явления и формирование частиц при эмульсионной полимеризации [Текст] / И. А. Грицкова, В. А. Каминский // Журнал физической химии. – 1996. – Т. 70, № 8. – С. 1516–1520.
3. Субтельний, Р. О. Коолігомеризація в емульсії вуглеводнів фракції C₉ з використанням персульфату калію [Текст] / Р. О. Субтельний, У. В. Фуч, Л. В. Ревенко, Б. О. Дзіняк // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів, 2013. – № 761. – С. 209–212.
4. Odian, G. Principles of Polymerization [Text] / G. Odian. – New-York, 2004. – 839 p. doi:10.1002/047147875x
5. Tauer, K. Modeling Particle Formation in Emulsion Polymerization: An Approach by Means of the Classical Nucleation Theory [Text] / K. Tauer, I. Kuehn // Macromolecules. – 1995. – Vol. 28, № 7. – P. 2236–2239. doi:10.1021/ma00111a018
6. Хаддаж, М. Эмульсионная полимеризация стирола при низком содержании мономера в системе [Текст] / М. Хаддаж, Г. И. Литвиненко, И. А. Грицкова, В. А. Каминский, А. Н. Праведников // Высокомолекулярные соединения. – 1983. – Т. 25, № 2. – С. 139–142.
7. Tang, E. Preparation of styrene polymer/ZnO nanocomposite latex via miniemulsion polymerization and its antibacterial property [Text] / E. Tang, S. Dong // Colloid and Polymer Science. – 2009. – Vol. 287, № 9. – P. 1025–1032. doi:10.1007/s00396-009-2057-5
8. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа [Текст] / С. А. Ахметов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
9. Bratychak, M. By-products of oil fractions pyrolysis as a raw material for the production of reactive resins [Text] / M. Bratychak // World Congress “Petrochemistry and Chemical Engineering”, November 18-20, 2013. – TX, USA, 2013. – P. 199.
10. Ibragimov, K. D. Synthesis of a component of the jet engine fuel and an accelerator of oil tar oxidation by catalytic processing of heavy pyrolysis tar [Text] / K. D. Ibragimov, E. G. Ismailov, G. S. Martynova, N. R. Bektashi, Z. M. Ibragimova, M. I. Rustamov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2010. – Vol. 83, № 7. – P. 1265–1269. doi:10.1134/s1070427210070189