

О.М. Орбчук, Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк

ВПЛИВ ПРИРОДИ ДИСПЕРСІЙНОГО СЕРЕДОВИЩА НА ПРОЦЕС СУСПЕНЗІЙНОЇ КООЛІГОМЕРИЗАЦІЇ ФРАКЦІЇ C₉

Національний університет «Львівська політехніка»

Досліджено суспензійну коолігомеризацію ненасичених вуглеводнів фракції C₉ із використанням різних дисперсійних середовищ для кращого відділення коолігомеру. В якості дисперсійного середовища використовували етанол, гексан і воду. Досліджено динаміку перебігу суспензійної коолігомеризації, вплив дисперсійного середовища на процес. Наведено залежність виходу і фізико-хімічних характеристик коолігомеру від природи осаджувача. Встановлено оптимальне співвідношення компонентів суспензії.

Вступ

При виробництві етилену, пропілену, бутілену та інших вихідних речовин органічного синтезу утворюються побічні продукти піролізу. Залежно від складу вихідної сировини частка рідких побічних рідких продуктів піролізу може складати 20–40%. Основну частину цих продуктів складає фракція C₉. На сьогодні актуальною є проблема раціонального використання фракції C₉. Одним із шляхів утилізації фракції є олігомеризація з одержанням коолігомерів, які мають широку область застосування.

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]. Вміст мономерів у досліджуваній фракції C₉ подано в табл. 1.

Таблиця 1

Вміст мономерів у фракції C₉ піролізу дизельного палива

Вуглеводневий склад	мас. %
Стирол	17,70
Дициклопентадієн	13,60
Вінілтолуоли	12,00
Інден	2,80

Для промислових методів ініційованої олігомеризації характерним є: застосування високих температур реакції (453–473 К), висока тривалість реакції (6–8 год), складність виділення цільових продуктів, достатньо високе їх забарвлення (40–100 мг I₂/100 мл), що істотно впли-

ває не лише на властивості, а й на собівартість коолігомеру [2]. З метою усунення недоліків, властивих виробничим процесам, запропоновано проводити процес коолігомеризації в суспензії [3].

Суспензійна полімеризація – це полімеризація у краплинах мономеру, який дисперговано у рідкій фазі. Компоненти суспензійної полімеризації: дисперсійне середовище (найчастіше вода); мономер (нерозчинний у дисперсійному середовищі); ініціатор; стабілізатор суспензії [4]. У дисперсійному середовищі розчиняють стабілізатор суспензії, а потім додають мономер з розчинним у ньому ініціатором. Процес суспензійної полімеризації протікає за типовим для блочної полімеризації механізмом, причому кожна гранула є мікроблоком [5,6].

Оскільки дисперсійне середовище – вода, то коолігомеризацію проводимо при температурі до 373 К. У даному діапазоні температур основним коолігомероутворювальним компонентом є стирол, частково вінілтолуоли. Більшу частину насичених вуглеводнів фракції C₉ складають ксилоли і похідні бензолу. Таким чином одержуємо систему, в якій одночасно міститься і мономер (ненасичені вуглеводні) і розчинник (насичені вуглеводні). Під час олігомеризації одержуємо коолігомер в розчині вуглеводнів, що не беруть участі в реакції.

Згідно теорії осадження полімерів Флорі-Хаггінса полімер можна осадити з розчину підбором розчинника і осаджувача [7]. Отже, припускаємо, що при використанні в якості дисперсійного середовища осаджувача дасть змогу осадити коолігомер впродовж реакції коолігомеризації в суспензії.

Експериментальна частина

Як сировину для коолігомеризації (дисперсійну фазу) використовували фракцію C₉ рідких продуктів піролізу дизельного палива: густина – 925 кг/м³; бромне число – 68 г Br₂/100 г; молекулярна маса – 102; вміст ненасичених сполук до 45%. Дисперсійне середовище – вода, етиловий спирт, гексан. Ініціатор коолігомеризації – пероксид бензоїлу (ПБ) технічний виробництва „MERCK” (Німеччина) з вмістом основного продукту не менше 76,2%, температура термолізу – 380 К. Стабілізатори суспензії – полівініловий спирт (ПВС), поліетиленгліколь (ПЕГ-35м).

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

Результати та їх обговорення

У промисловості виділення коолігомеру з олігомеризату здійснюють шляхом атмосферної та вакуумної дистиляції. Ми пропонуємо виділити продукт осадженням.

Для полістиролу запропоновано пари розчинник–осаджувач: бензол–метанол; толуол–метанол; толуол–петролейний ефір; толуол–н-декан; толуол–етанол; бензол–етанол; бутанол–етанол; бензол–гексан; бензол–циклогексан [7].

Щоб визначити найбільш ефективний осаджувач коолігомеру з реакційної суміші олігомеризат об'ємом 1 мл розчиняли в бензолі і додавали по 1 мл осаджувача через визначений проміжок часу.

Використовували такі осаджувачі: 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 поперед-

ньому випадку.

На основі отриманих результатів провели серію експериментів, метою яких є дослідження процесу суспензійної коолігомеризації в яких дисперсійним середовищем є осаджувачі етанол, гексан і вода.

Нами досліджено процес коолігомеризації в суспензії ненасичених вуглеводнів фракції C₉ при таких умовах: температура – 328 К; час проведення експерименту – 3 год; концентрація ініціатора пероксиду бензоїлу – 1,0 мас.%; співвідношення [фракція C₉]:[дисперсійне середовище] – 1:1, 1:2 та 1:3; стабілізатор суспензії – ПЕГ-35, полівініловий спирт (0,1 мас.% від фракції C₉).

Для співвідношення [фракція C₉]:[дисперсійне середовище] – [1:2] проводили дослідження динаміки перебігу процесу в часі (рис. 1). Впродовж рівних проміжків часу проведення експерименту визначали ненасиченість олігомеризату методом відбору проб з реакційної суміші.

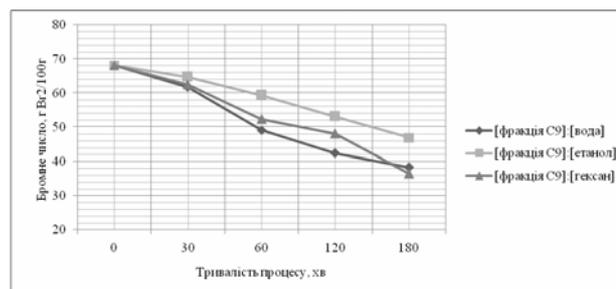


Рис. 1. Залежність зміни ненасиченості олігомеризату від тривалості процесу коолігомеризації

Бромне число олігомеризату суттєво зменшується впродовж першої години проведення досліду: (від 68,1 г Br₂/100 г до 49,1 г Br₂/100 г ([фракція C₉]:[вода]); до 59,4 г Br₂/100 г ([фракція C₉]:[етанол]); до 52,3 г Br₂/100 г ([фракція C₉]:[гексан])). Ненасиченість незначно спадає впродовж наступних двох годин (до 38,3 г Br₂/100 г; до 46,9 г Br₂/100 г; до 36,5 г Br₂/100 г відповідно). Оскільки значення бромного числа є в оберненій залежності до виходу коолігомеру, можна стверджувати про те, що основна частина мономерів реагує на початкових етапах коолігомеризації.

Нами досліджено вплив дисперсійного середовища на вихід і фізико-хімічні показники коолігомерів рис. 2.

У результаті реакції коолігомеризації одержали продукт з виходом до 16 мас.%, низьким показником кольору, молекулярною масою – до 700. Ненасиченість коолігомеру корелюється з його виходом. У трьох системах вихід продукту коливається в одних межах, проте різняться фізико-хімічні показники коолігомерів. При використанні дисперсійного середовища етанолу і

Фізико-хімічні властивості продуктів суспензійної коолігомеризації

Співвідношення [дисперсійна фаза]:[дисперсійне середовище]	Співвідношення фаз	Температура розм'якшення, К	Середня молекулярна маса (ММ)	Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100 мл
[фракція C ₉]:[вода]	1:1	334	680	20–30
	1:2	342	695	30–40
	1:3	339	690	30–40
[фракція C ₉]:[етанол]	1:1	318	380	20–30
	1:2	320	435	30–40
	1:3	328	400	30–40
[фракція C ₉]:[гексан]	1:1	336	425	30–40
	1:2	343	430	30–40
	1:3	311	360	30–40

гексану вдвоє знижується молекулярна маса коолігомеру порівняно з продуктом з водної суспензії (табл. 2).

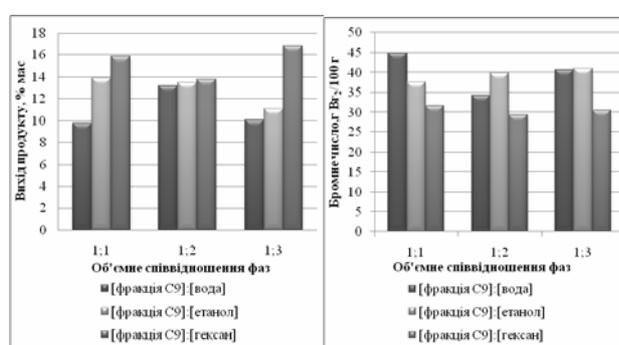


Рис. 2. Вплив дисперсійного середовища на вихід (а) і показник ненасиченості (б) коолігомерів

Для системи [фракція C₉]:[вода] характерним є поділ фаз на олігомеризат і воду з розчинним стабілізатором. Коолігомер з олігомеризату виділяти осадженням. Продукт досушували у вакуум-сушильній шафі.

У системі [фракція C₉]:[етанол] після реакції коолігомеризації спостерігаємо поділ реакційної суміші на фази: верхній шар (спиртовий) і нижній (в основному коолігомер).

Частка осадженого коолігомеру зі збільшенням кількості спирту різко зменшується. Найлегше виділити коолігомер в системі [фракція C₉]:[етанол]=1:1 (досушування у вакуум-сушильній шафі). У двох інших випадках коолігомер виділяли дистиляцією зі спиртової фази.

Система [фракція C₉]:[гексан] після реакції коолігомеризації залишається гомогенною. Осадження коолігомеру не спостерігається. Продукт коолігомеризації виділяли дистиляцією.

Висновки

Проведено дослідження суспензійного методу процесу коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉ в дисперсійних середовищах різної природи. Досліджено вплив співвідношення компонентів і дисперсійного середовища на вихід і фізико-хімічні показники коолігомерів. Визначено, що коолігомери одержані у водному середовищі мають задовільні фізико-хімічні показники. Застосування етанолу і гексану в якості осаджувачів є більш виправданим на стадії виділення коолігомеру.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
2. Суспензійна коолігомеризація вуглеводнів фракції C₉ з використанням гідропероксиду ізопропілбензолу / Р.А. Субтельний, О.М. Оробчук, Ю.А. Курташ, Б.О. Дзіняк // Вісник Нац. ун-ту „Львівська політехніка”. Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2012. – № 726. – С.187-189.
3. Суспензионная коолигомеризация побочных продуктов процесса пиролиза / Р.А. Субтельний, О.М. Оробчук, Ю.А. Курташ, Б.О. Дзіняк // Нефтегазопереработка-2011: Тез. док. науч.-практ. конф. – Уфа. – 2011. – С.65-66.
4. Dowding P.J., Vincent B. Suspension polymerisation to form polymer beads // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2000. – № 161. – P.259-269.
5. Odian G. Principles of Polymerization. – New-York, 2002. – 839 p.
6. Hansen F.K., Ugelstad J. Particle Formation Mechanism Emulsion Polymerization. – New-York.: Polymerization, 1982. – 192 p.
7. Кантов М. Фракционирование полимеров. – М.: Мир, 1971. – 444 с.

Надійшла до редакції 5.02.2014