

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕВОДНЕВИХ ОЛІГОМЕРІВ, МОДИФІКОВАНИХ МАЛЕЇНОВИМ АНГІДРИДОМ

© Кічура Д. Б., 2016

Вивчено вплив температури процесу, а також кількості модифікатора або мономеру на синтез вуглеводневих олігомерів. У результаті експериментальних досліджень встановлено основні закономірності та визначено оптимальні умови перебігу процесу: температура 453 К, кількість модифікатора 15 % мас., тривалість 6 год. Синтезовані олігомери можна використовувати як замітники дорогих та дефіцитних продуктів природного походження, наприклад, рослинних олій, каніфолі. Побічні продукти виробництва олігомерів також знаходять широке застосування.

Ключові слова: олігомер, фракція, вуглеводнева смола, малеїновий ангідрид, мономер, ініціатор, олігомеризація.

D. B. Kichura

THE SYNTHESIS AND PROPERTIES HYDROCARBONS OLYOMERS MODIFIED MALEINIC ANHYDRIDES

© Kichura D. B., 2016

Article is devoted to the study of influence of the process temperature and also the quantity of modifiers or monomers. The major features and optimal conditions of the process were determined. The investigation of the process in the medium of the inert gas – argon under the following process conditions: temperature – 453 K and quantity of modifiers (comonomers) – 15 % wt., time – 6 hours was carried out. The synthesized olygomers are used as substitutes of expensive and deficient products of natural origin, for example, of oils and rosin. The by-products, namely distillates, are used as solvents in lacquer-paint industry and as a component of boilers.

Key words: oligomer, fraction, petroleum resins, maleinic anhydride monomer, initiator, oligomerization.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. На більшості нафтопереробних та нафтохімічних виробництвах є багатотоннажні відходи процесів вторинної переробки нафтопродуктів, на основі яких методом олігомеризації випускають низькомолекулярні олігомери, відомі як вуглеводневі смоли (ВС). Доступним та дешевим джерелом для їх виробництва, практично застосовуваним як в нашій країні, так і за кордоном, є рідкі продукти піролізу (РПП) вуглеводнів, зокрема фракції C_5 і C_9 [1, 2]. Сьогодні в Україні існує дефіцит полімерних продуктів, які б містили різноманітні функціональні групи (епоксидні, ангідридні, карбоксильні та ін.). Для покращення якісних показників ВС широко використовується введення полярних груп до їх складу в процесі синтезу ВС та модифікацією готових смол. Як модифікуючу домішку найчастіше використовують малеїновий ангідрид (МА), який легко вступає в реакції з різними мономерами. Введення ланок МА до структури олігомеру покращує такі його властивості: твердість, атмосферостійкість, адгезію, водорозчинність, температуру розм'якшення тощо.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Збільшення обсягів виробництва полімерів, зокрема пластичних мас на 22,5 % за останні п'ять років (до 561 тис. тонн у 2011 році за даними

Державної служби статистики України), серед яких найбагатотоннажнішим є поліетилен, потребує нарощування потужностей для одержання етилену та інших нижчих олефінів, що, однак, призводить до збільшення кількості побічних продуктів, зокрема РПП нафтових фракцій. Враховуючи світові тенденції щодо зростання ціни на вуглеводневу сировину та обсяги рідких продуктів піролізу (25 – 30 % на сировину), її ефективне використання шляхом глибшої та безвідходної переробки є особливо актуальним. Відтак, актуальним є створення технології вуглеводневих олігомерів на основі фракцій РПП нафтової сировини та її промислове впровадження, що зменшить дефіцит в олігомерних продуктах, які необхідні для виробництв ряду галузей промисловості України: лакофарбової, гумово-технічної, целюлозно-паперової, поліграфії тощо. На нафтохімічних виробництвах накопичуються великі кількості побічних продуктів, зокрема рідких продуктів піролізу, які містять моноциклічні (бензол, толуол, ксилоли, стирол тощо) та поліциклічні (нафталін, антрацен тощо) ароматичні вуглеводні. Вихід РПП залежно від сировини та режиму процесу піролізу коливається в межах 25–30 %. Сьогодні в Україні відсутня раціональна схема переробки рідких побічних продуктів етиленових виробництв. З РПП одержують бензол, бензин, а також сировину для виробництва нафталіну і технічного вуглецю. При цьому цінні ненасичені вуглеводні (стирол, вінілстироли, дициклопентадієн, ізопрен, циклопентадієн, інден та їх похідні), вміст яких у РПП становить до 25 % мас., використовуються некваліфіковано. Основна маса ненасичених вуглеводнів, які містяться у фракції, що википає до 473 К, здебільшого гідрується, а решта використовується як сировина для виробництва технічного вуглецю. Водночас коолімеризацією ненасичених вуглеводнів фракцій РПП з ненасиченими функціональними модифікаторами, наприклад МА, які містяться у РПП, можна одержати вуглеводневі кооліомери, які завдяки комплексу цінних властивостей: добра розчинність у вуглеводневих розчинниках, висока хімічна стійкість, сумісність з окисдованими оліями та алкідними олігомерами, необхідні в різноманітних галузях промисловості як синтетичні замінники дорогих та дефіцитних продуктів природного походження: альбуміну, каніфолі, олій, а також для зменшення витрат дефіцитних інден-кумаронових, алкідних, фенол-формальдегідних та інших смол [4–6].

Мета роботи. Залучення фракцій РПП для одержання малеїнізованих вуглеводневих смол, які мають цінні фізико-хімічні характеристики.

Виклад основного матеріалу і обговорення результатів. Метою встановлення закономірностей процесу досліджено вплив умов коолімеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 РПП дизельного палива з МА, а саме: температури в межах 433–473 К, концентрації МА в інтервалі 5–20 % мас. (тривалість процесу – 6 год, концентрація пероксиду ди-*трет*-бутилу ПДТБ – 0,06 моль/л.) на вихід і фізико-хімічні характеристики НПС. У результаті проведених досліджень встановлено (рис. 6,8), що збільшення концентрації МА супроводжується зменшенням бромного числа та зростанням густини олігомеризату. При температурі 433 К бромне число олігомеризату зменшується незначно і знаходиться в межах 59–82 г $Br_2/100$ г. За температури 453–473 К та концентрації МА до 15 % мас. значно зменшується бромне число олігомеризату. З підвищенням концентрації МА понад 15 % мас. та проведенням реакції при температурах 453–473 К зменшення бромного числа олігомеризату є незначним – 2–5 г $Br_2/100$ г. Густина олігомеризату зростає в усьому досліджуваному інтервалі концентрацій та температур і становить 967–986 і 976–996 $кг/м^3$ при температурі 433 і 473 К, відповідно. Підвищення температури коолімеризації від 433 до 453 К супроводжується найбільшим приростом густини олігомеризату ≈ 6 $кг/м^3$ в інтервалі концентрацій МА 10–20 % мас.

Підвищення температури процесу та концентрації МА позитивно впливає на вихід малеїнізованого вуглеводневого олігомеру (ВО) в усьому досліджуваному інтервалі температур і концентрації МА. Але якщо підвищення температури з 433 до 453 К призводить до зростання виходу ВО на 5–6 % мас., то подальше підвищення температури реакції до 473 К супроводжується приростом виходу ВО у 2 % мас. (рис. 1). Збільшення концентрації МА в реакційній суміші з 5 до 10, а відтак до 15 % мас. сприяє приросту виходу ВО на 4–5 % мас. при температурі реакції

453–473 К. Підвищувати концентрацію МА до 20 % мас. є недоцільним (див. рис. 2), оскільки при температурах реакції 453–473 К приріст виходу ВО становить 1 % мас.

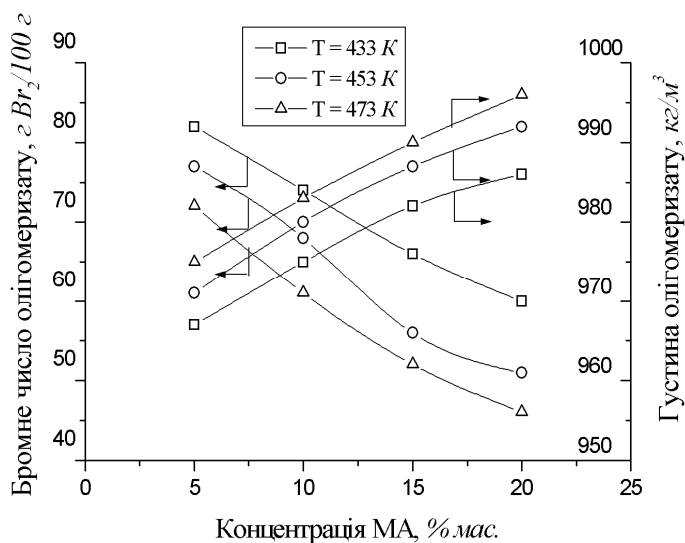


Рис. 1. Залежність густини і бромного числа олігомеризату від температури і концентрації МА ($t = 6$ год)

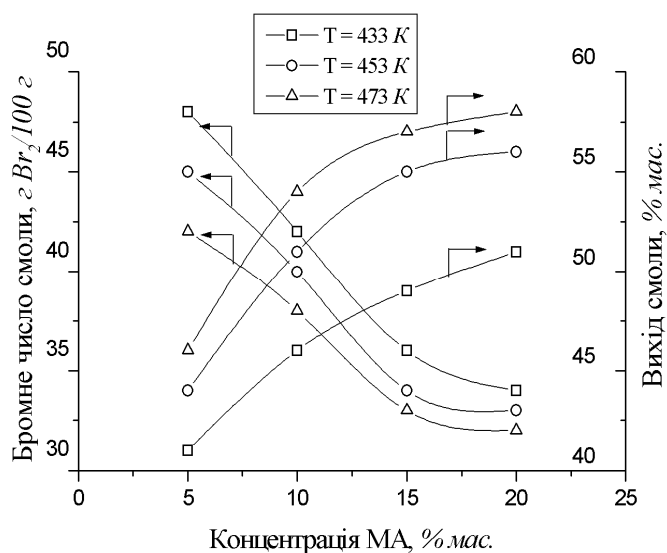


Рис. 2. Залежність виходу та бромного числа ВО від температури та концентрації МА ($t = 6$ год)

Встановлено також, що бромне число коолімерних ВО зменшується із зростанням як концентрації МА з 5 до 20 % мас., так і температури процесу в інтервалі 433...473 К. При цьому практично прямо пропорційна залежність зменшення ненасиченості ВО спостерігається в усьому температурному інтервалі при підвищенні концентрації МА в реакційній масі від 5 до 20 % мас.

Як показують результати досліджень (рис. 3), підвищення концентрації МА у реакційній масі на 5 % мас. у всьому досліджуваному інтервалі (5–20 % мас.) сприяє підвищенню температури розм'якшення НПС на 5–7 К. Аналогічну залежність одержано і у разі підвищення температури реакції від 433 до 453, а відтак до 473 К. За всіх значень концентрації МА підвищення температури реакції на 20 К сприяє збільшенню температури розм'якшення смоли на 3–5 К.

Підвищення концентрації МА в інтервалі 5–20 % мас. сприяє зростанню молекулярної маси НПС і становить: 690–940 для 433 К, 670–920 для 453 К і 620–870 для 473 К. Спостерігається також характерне для радикальної коолімеризації зменшення молекулярної маси НПС з підвищенням

температури реакції. Так, найменша молекулярна маса ВО спостерігається при температурі 473 К, що можна пояснити зростанням швидкості реакції обривання ланцюга, яка сприяє утворенню продукту з меншою молекулярною масою. Обривання ланцюга, як відомо, може здійснюватися шляхом рекомбінації чи диспропорціонування. За підвищених температур переважає швидкість реакції обривання ланцюга шляхом диспропорціонування, оскільки енергія активації цієї реакції є вищою, ніж реакції рекомбінації. Це, своєю чергою, сприяє утворенню продукту з меншою молекулярною масою, але з вищою ненасиченістю.

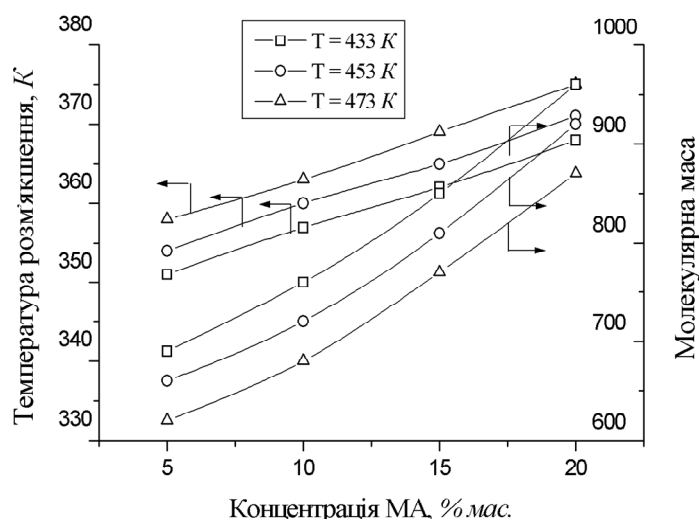


Рис. 3. Залежність температури розм'якшення і молекулярної маси ВО від температури та концентрації МА ($t = 6$ год)

Як видно з даних табл. 1, збільшення концентрації МА у межах 5–20 % мас. та температури реакції в інтервалі 433–473 К сприяє підвищенню значення числа омилення НПС. Але при цьому погіршується показник кольору ВО, особливо з підвищенням температури реакції понад 453 К та концентрації МА понад 15 % мас. За результатами значення числа омилення було розраховано конверсію МА, яка при температурі 453 К становить 79–88 %.

Таблиця 1

**Залежність кольору та числа омилення ВО
від концентрації МА та температури процесу модифікування ($t = 6$ год)**

Назва показників	Концентрація МА, % мас.			
	5	10	15	20
T = 433 K				
Колір, мг $J_2/100$ см ³	20	20–30	30	40
Число омилення, мг КОН/г	43	83	127	163
T = 453 K				
Колір, мг $J_2/100$ см ³	20–30	30	30	30–40
Число омилення, мг КОН/г	46	91	132	170
T = 473 K				
Колір, мг $J_2/100$ см ³	30	30–40	40	50
Число омилення, мг КОН/г	48	93	135	173

Одержані ангідридвмісні ВО порівняно зі смолами, одержаними модифікуванням готових ВС, мають більш ненасичений характер та температуру розм'якшення (табл. 1). Правда, варіюючи умови дистиляції олігомеризату (як атмосферної, так і вакуумної), можна отримувати смоли з температурою розм'якшення в межах 353–368 К, що є необхідною умовою їх використання

у лакофарбовій та целюлозно-паперовій промисловості. Число омилення та молекулярна маса коолігомерних ВС є меншими, ніж у малеїнізованих готових ВС, одержаних при однакових концентраціях модифікуючого мономера.

Таблиця 2

Фізико-хімічні показники НПС, одержаних різними методами

Назва показників	Модифікована	Коолігомерна
Температура розм'якшення, К	361	365
Бромне число, г Br ₂ /100 г	11	35
Колір, г J ₂ /100 см ³	40	30
Молекулярна маса	940	820
Число омилення, мг КОН/г	146	132

Висновки. У результаті проведених досліджень одержано реакційноздатні ВО з ангідридними групами коолігомеризацією фракції C₉ РПП дизельного палива з МА. Вивчено основні закономірності одержання ВО, встановлено, що підвищення температури реакції понад 453 К та концентрації МА у реакційній суміші понад 15 % мас. є недоцільним, оскільки вихід синтезованого олігомеру залишається практично незмінним (приріст виходу становить 1...2 % мас.), але одночасно погіршується його якість (зменшується ненасиченість та зростає показник кольору). Тому оптимальними умовами реакції коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉ з МА є: температура – 453 К, концентрація МА – 15 % мас. Одержані ВО порівняно з малеїнізованими готовими ВС мають більш ненасичений характер, вищу температуру розм'якшення, кращий показник кольору, але нижчі молекулярну масу та число омилення. Отже, коолігомеризація фракцій РПП порівняно з модифікацією вже готових ВС має ряд переваг, а саме: спрощує технологію та покращує основні характеристики одержаних ангідридвмісних олігомерів.

1. Дідошак Р. О. Удосконалення технології виробництва нафтополімерних смол ініційованою олігомеризацією фракції C₉; автореф. дис. ... канд. техн. наук: спец. 05.17.04 / Р. О. Дідошак. – Львів, 2006. – 17 с. 2. Думский Ю. В., Но Б. И., Бутов Г. М. Химия и технология нефтеполимерных смол. М.: Химия, 1999. – 302 с. 3. Кичура Д. Б. Перспективы синтеза олигомеров на основе нефтехимического сырья / Д. Б. Кичура, А. М. Рыпка, Ю. А. Курташ, Б. О. Дзиняк // VII міжн. Мамадальєвська конф. з нафтохімії, 29 вересня - 2 жовтня 2009 р.: Зб. наук. праць за матеріалами конф. - Баку (Азербайджан), 2009. - С. 135–136. 4. Кичура Д. Б. Рациональное использование побочных продуктов нефтехимических производств / Д. Б. Кичура, Ю. А. Курташ, Р. А. Субтельный, Б. О. Дзиняк // Наукоемкие химические технологии '2010: XIII міжн. наук.-техн. конф., 29 червня – 2 липня 2010 р.: Тези доп. - Іваново (РФ) – Суздаль (РФ), 2010. - С. 102-104. 5. Kichura D.B. Use of by-products of petrochemical productions for synthesizes of reactivity olygomers / D. B. Kichura, Z. G. Pich, Y. A. Kurtash, B. O. Dzinyak // Химия нефти и газа '2009: VII Міжн. конф., 21 - 26 вересня 2009 р.: Зб. наук. праць за матеріалами конф. - Томськ (РФ), 2009. - С. 662–666. 6. Кичура Д. Б. Синтез вуглеводневих олігомерів з ангідридними групами / Д. Б. Кичура, Б. О. Дзиняк // Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: VI наук.-техн. конф., 25–28 квітня 2012 р.: Зб. наук. праць за матеріалами конф. – Львів, 2012. – С. 225.