

Р. О. Субтельний, У. В. Фуч, Б. В. Поліщук, Б. О. Дзіняк
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра технології органічних продуктів

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕМУЛЬСІЙНОЇ КООЛІГОМЕРИЗАЦІЇ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ФРАКЦІЇ C₉ В РІЗНИХ ДИСПЕРСІЙНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

© Субтельний Р. О., Фуч У. В., Б. В. Поліщук, Дзіняк Б. О., 2014

Досліджено вплив поверхневого натягу на процес емульсійної коолігомеризації. Описано одержання коолігомерів шляхом коолігомеризації в емульсії вуглеводневої фракції C₉ рідких продуктів піролізу при різних дисперсійних середовищах. Встановлено основні закономірності та вибрано оптимальні умови процесу коолігомеризації суміші ненасичених вуглеводнів фракції C₉.

Ключові слова: емульсія, поверхневий натяг, критична концентрація міцелотворення, дисперсійне середовище, коолігомер, емульгатор.

The investigated influence of surface tension on the process of emulsion cooligomerization. The synthesis of cooligomers by emulsion cooligomerization of hydrocarbon fraction C₉ of liquid products of pyrolysis. The major features of the cooligomerization process of mixture of unsaturated hydrocarbons of fraction C₉ have been investigated and optimum conditions have been selected.

Key words: emulsion, surface tension, the critical micelle concentration, dispersion medium, cooligomer, emulsifier.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Україна має чималий нафтопереробний і нафтохімічний комплекс. Щорічно збільшується обсяг виробництва полімерів, що призводить до збільшення кількості побічних продуктів – рідких продуктів піролізу. Однією з головних складових забезпечення рентабельності хімічного виробництва є кваліфіковане використання побічних продуктів. Одним з основних методів використання є отримання на їх основі коолігомерів, відомих під назвою нафтополімерні смоли (НПС) [1]. Дослідження процесів одержання коолігомерів є актуальним з огляду на екологічні проблеми утилізації відходів нафтохімічних виробництв та задоволення потреб хімічної промисловості в синтетичних замінниках продуктів природного походження, а також для виробництв низки галузей промисловості України: лакофарбової, гумової, целюлозно-паперової тощо [2].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Нафтополімерні смоли (НПС) – це продукти, що являють собою суміш насичених і ненасичених аліфатичних, циклоаліфатичних і ароматичних вуглеводнів. Для одержання НПС застосовують методи термічної, ініційованої та каталітичної олігомеризації. Однак кожен із методів має низку недоліків. При ініційованій олігомеризації, яка використовується в промисловості, застосовують високі температури реакції (453–473 К) протягом тривалого часу (6–8 год), також недоліком є складне виділення цільових продуктів, невисока молекулярна маса отриманих коолігомерів (600–900) та достатньо високе їх забарвлення (40–100 мг I₂/100 мл), що негативно впливає не лише на властивості, а й на собівартість коолігомеру [3]. Вказані проблеми можна вирішити за допомогою використання емульсійної коолігомеризації.

Запропоновано використовувати коолігомеризацію в емульсії ненасичених вуглеводнів фракції C_9 рідких продуктів піролізу дизельного палива. Цей метод дозволяє істотно знизити температуру процесу та тривалість реакції порівняно із промисловими методами синтезу коолігомерів на основі фракцій побічних продуктів піролізу (РПП) нафтової сировини.

У попередніх дослідженнях [4] ми встановили, що коолігомеризація в емульсії суміші ненасичених вуглеводнів не залежить від температури процесу та концентрації ініціатора. Основний вплив на перебіг реакції має процес емульгування, який своєю чергою залежить від кількості дисперсійного середовища, концентрації емульгатора та інтенсивності механічного перемішування.

Мета роботи. Дослідження колоїдних властивостей розчинів різних дисперсійних середовищ із синтетичним емульгатором Е-30, а також у встановленні їх впливу на процес емульсійної коолігомеризації. Розроблення технології виробництва коолігомерів на основі суміші ненасичених вуглеводнів фракції C_9 рідких продуктів піролізу дизельного палива за допомогою коолігомеризації в емульсії.

Результати дослідження. Сировиною для процесу коолігомеризації використовували фракцію C_9 (дисперсійна фаза) рідких продуктів піролізу дизельного палива, одержану на ТОВ «Карпатнафтохім» (м.Калуш, Івано-Франківська обл.): густина – 943 кг/м^3 ; бромне число – $68 \text{ г Br}_2/100\text{г}$; молекулярна маса – 102; вміст ненасичених сполук до 45 %, зокрема стиролу 17,85 %, вінілтолуолів 6,99 %, дициклопентадієну 18,00 %, індену 1,25 %.

Дисперсійне середовище – гептан, етанол, вода.

Ініціатор – водорозчинний персульфат калію ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$).

Емульгатор – Е-30 (суміш лінійних алкансульфонатів з довжиною вуглецевого ланцюга – С15). Для процесу використовували 0,1 %-й розчин стабілізатора у дисперсійному середовищі.

Одержання коолігомерів емульсійною коолігомеризацією проводили у тригорлій колбі, оснащій мішалкою. Сировину (фракцію C_9 і дисперсійне середовище), у відповідних співвідношеннях подавали у тригорлу колбу, туди ж додавали розраховану кількість ініціатора і емульгатора. Після завантаження реагентів інтенсивно перемішували за допомогою мішалки і одночасно нагрівали до заданої температури протягом трьох годин. Одержану суміш осаджували, відфільтровували та досушували у вакуум-сушильній шафі за температури 353 К. Для одержаного продукту визначали вихід продукту (у перерахунку на фракцію C_9).

Для досліджень поверхневого натягу водних розчинів емульгаторів застосовують різноманітні найпростіші методи – підіймання змочувальної рідини у капілярі, вимірювання максимального тиску у газовій бульбашці (Ребіндера), метод визначення параметрів краплі, що падає (сталагмометричний), метод відривання кільця (Дю-Нуї) тощо [5]. Серед перерахованих методів найпоширеніший метод сталагмометрії, який ґрунтується на вимірюванні кількості, маси та об'єму крапель у фіксованому об'ємі рідини. Цей метод використано для визначення колоїдних характеристик емульгатора.

Для дослідження впливу поверхневого натягу на перебіг емульсійної коолігомеризації визначаємо критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ) для різних дисперсійних середовищ, а саме: гептан, етанол, вода (рис. 1).

Як видно з наведеного графіка, ККМ для гептану та етанолу досягається при концентрації емульгатора 0,1 %мас, для води – 0,2 % мас, при цьому спостерігається різке зменшення поверхневого натягу для кожного дисперсійного середовища, відповідно: від 17,8 до 12,4; від 22,3 до 5,9; від 72,0 до 19,5 мН/м. Характер зміни поверхневого натягу етанолу та води в присутності поверхнево-активної речовини (ПАР) повністю збігається з класичними теоретичними уявленнями, а гептану – має певні відмінності (поверхневий натяг незначно залежить від концентрації ПАР), що, ймовірно, пов'язано з його природою.

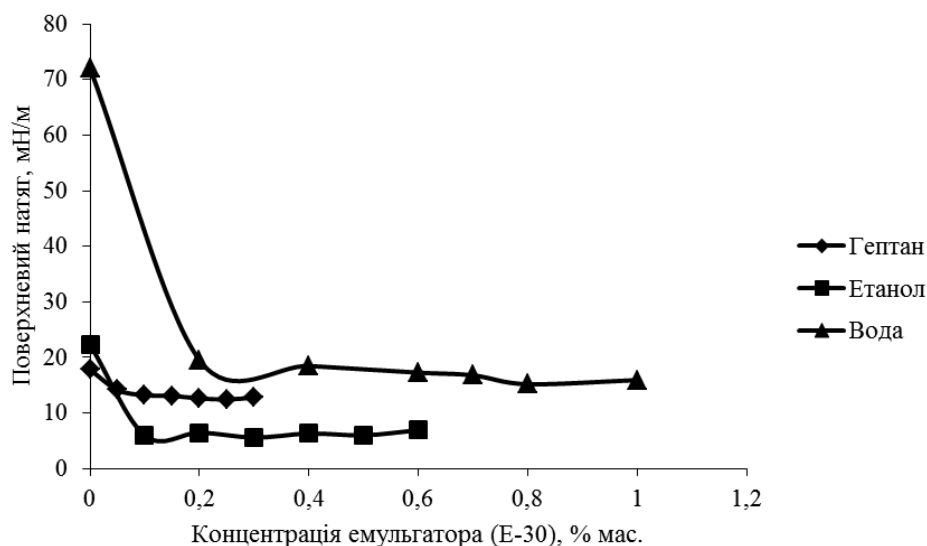


Рис. 1. Вплив концентрації емульгатора Е-30 на поверхневий натяг різних дисперсійних середовищ (дисперсійне середовище-гептан, етанол, вода; $T=313\text{ K}$; $C_{in}=1,0\text{ \%мас.}$; $C_{E-30}=0-1,0\text{ \%мас.}$)

Очевидно, що подальше зростання кількості ПАР не має значного впливу на поверхневий натяг. Тому проводимо емульсійну коолігомеризацію при встановленій критичній концентрації міцелування для води – 0,2 %мас., та для порівняння без емульгатора. Результати наведені на рис. 2.

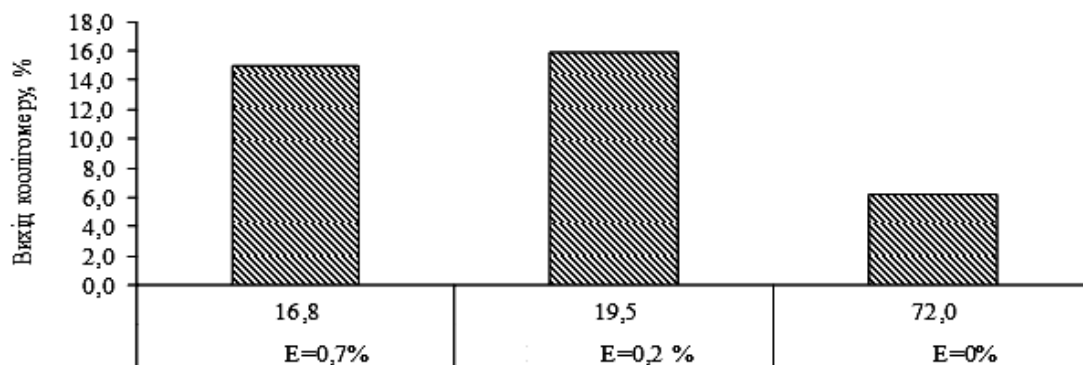


Рис. 2. Залежність виходу коолімеру від концентрації емульгатора (поверхневого натягу) (дисперсійне середовище – вода; $T=313\text{ K}$; $C_{E-30}=0-0,7\text{ \% мас.}$; $C_{in}=1,0\text{ \% мас.}$)

Отримані результати свідчать про те, що при критичній концентрації міцелування (0,2 та 0,7 %мас. емульгатора) досягаються найвищі виходи коолімеру – 15,5–15,7 % мас., у разі використання води як дисперсійного середовища. Це дозволяє нам стверджувати, що концентрація емульгатора 0,2 % є оптимальною при використанні води, як дисперсійного середовища.

Аналогічні дослідження проводилися для гептану. Результати подані на рис. 3.

Отже, під час використання в якості дисперсійного середовища – гептану, чіткої залежності між поверхневим натягом, концентрацією ПАР та виходом коолімеру не має. Найвищий вихід цільового продукту (15,7 % мас.) спостерігається при концентрації емульгатора 0,1 % мас., причому, подальше збільшення кількості ПАР призводить до зменшення його значення (при $C_{E-30} = 0,2\text{ \% мас.}$, вихід коолімеру – 14,2 % мас.; при $C_{E-30} = 0,4\text{ \% мас.}$, вихід коолімеру – 12,3 % мас.; при $C_{E-30} = 0\text{ \% мас.}$, вихід коолімеру – 11,2 % мас.). Тому оптимальною концентрацією ПАР є 0,1 % мас. при використанні гептану, як дисперсійного середовища.

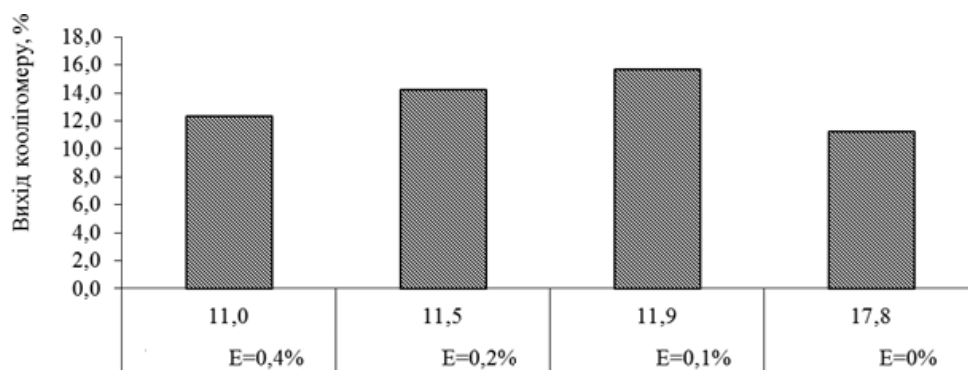


Рис. 3. Залежність виходу коолімеру від концентрації емульгатора (поверхневого натягу) (дисперсійне середовище – гептан; $T=313\text{ K}$; $C_{E-30}=0-0,4\text{ \% мас}$; $C_{in}=1,0\text{ \% мас.}$)

Для порівняння визначаємо кореляцію виходу коолімеру від поверхневого натягу для різних дисперсійних середовищ. Результати наведені на рис. 4.

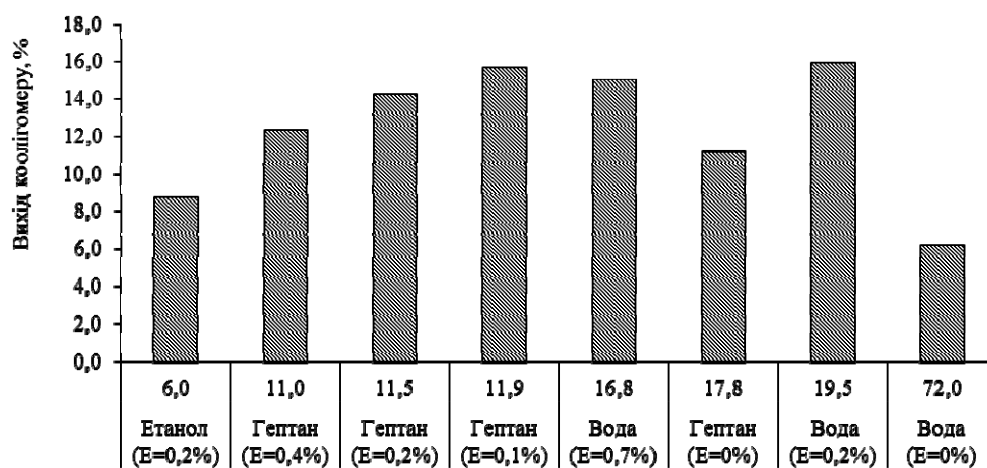


Рис. 4. Кореляція виходу коолімеру від поверхневого натягу для різних дисперсійних середовищ

Як видно з графічної залежності, зменшення поверхневого натягу сприяє збільшенню виходу коолімеру, що особливо чітко спостерігається для води. Однак одержані результати для гептану, етанолу та води вказують на те, що на перебіг емульсійної коолігомеризації значний вплив мають і інші параметри. Ймовірно, важливе значення має саме природа дисперсійного середовища.

Висновки. Встановлено значення критичних концентрацій міцелотворення для різних дисперсійних середовищ, а саме: вода, гептан, етанол. Експериментально визначено вплив поверхневого натягу на перебіг емульсійної коолігомеризації фракції C_9 рідких продуктів піролізу бензину та дизельного палива. Вибрано оптимальне дисперсійне середовище для процесу.

1. Думский Ю. В. Химия и технология нефтеполимерных смол / Думский Ю. В., Но Б. И., Бутов Г. М. – М.: Химия. 1999. – 302 с. 2. Субтельний Р. О. Одержання коолімерів на основі суміші ненасичених вуглеводнів з використанням амінопероксидів.: автореф. дис. ... канд. техн. наук: спец. 05.17.04 “Технологія продуктів органічного синтезу” / Субтельний Р. О.; Національний університет “Львівська політехніка”. – Львів, 2005. – 20 с. 3. Оробчук О. М. Дослідження суспензійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 , ініційованої органічними пероксидами / О. М. Оробчук, У. В. Фуч, Р. О. Субтельний, Б. О. Дзіняк // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. Технологии органических и неорганических веществ. – 2013. – № 5/6

(65). – С.39–42. – ISSN 1729-3774. 4. Субтельний Р. О. Коолігомеризація в емульсії вуглеводнів фракції C_9 з використанням персульфату калію / Субтельний Р. О., Фуч У. В., Ревенко Л. В., Дзіняк Б. О. // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – № 761. – С. 206–209. 5. Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ, применение. – СПб., 2005. – 67с.