

О. М. Оробчук, Р. О. Субтельний, У. В. Фуч, М. І. Підсадюк, І. Є. Никулишин, Б. О. Дзіняк
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра технології органічних продуктів

ВИЗНАЧЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ УМОВ ПРОЦЕСУ ЕМУЛЬСІЙНОЇ КООЛІГОМЕРИЗАЦІЇ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ ФРАКЦІЇ C₉ ШЛЯХОМ ПОБУДОВИ РЕГРЕСИВНИХ РІВНЯНЬ

© Оробчук О. М., Субтельний Р. О., Фуч У. В., Підсадюк М. І., Никулишин І. Є., Дзіняк Б. О., 2017

Основною сировинною базою для синтезу коолігомерів є відходи і побічні продукти етиленових виробництв, насамперед – це рідкі продукти піролізу, які містять аліфатичні та ароматичні вуглеводні. Основну частину цих продуктів становить фракція C₉. Емульсійна коолігомеризація вуглеводневої фракції C₉ дає змогу забезпечити максимальний ступінь переробки рідких побічних продуктів піролізу, підвищити екологічність виробництва етилену, знизити енергозатрати на стадії синтезу і виділення коолігомерів порівняно з існуючими методами. Одержано регресивні рівняння, що описують вплив концентрації емульгатора, швидкості перемішування та об'ємного співвідношення [фракція C₉]:[вода] на вихід, молекулярну масу та бромне число коолігомерів.

Ключові слова: коолігомеризація в емульсії, фракція C₉, ініціатор, коолігомер, рівняння регресії, математична модель.

О. М. Orobchuk, R. O. Subtelnyi, Y. V. Fuch, M. I. Pidsadiuk, I. Ye. Nykulyshyn, B. O. Dzinyak

DETERMINATION OF OPTIMAL CONDITIONS FOR C₉ FRACTION CO-OLIGOMERIZATION PROCESS BY CONSTRUCTION OF REGRESSION EQUATIONS

© Orobchuk O. M., Subtelnyi R. O., Fuch Y. V., Pidsadiuk M. I., Nykulyshyn I. Ye., Dzinyak B. O., 2017

The main raw materials for co-oligomers synthesis are waste and by-products of ethylene production, first of all – a liquid pyrolysis products which contain aliphatic and aromatic hydrocarbons. The main part of these products is C₉ fraction. Emulsion co-oligomerization of hydrocarbon fraction C₉ allows for the maximum degree of processing liquid pyrolysis by-products, improve ecological production of ethylene, lower power inputs on the stage of the synthesis and release of co-oligomers compared to existing methods. The equations regression describing the effect of concentration of emulsifier, speed of stirring and volume ratio of [C₉ fraction]:[water] on the yield, molecular weight and bromine number of co-oligomers.

Key words: co-oligomerization in emulsion, C₉ fraction, initiator, co-oligomer, regression equations, mathematical model.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Очевидною є тенденція до збільшення попиту на поліетилен і поліпропілен у світі та в Україні. Зростання споживання вказаних продуктів органічного синтезу передбачає і нарощення потужностей з виробництва мономерів етилену і пропілену. До того ж зростає кількість рідких побічних продуктів піролізу (РППП), що вимагає вдосконалення процесів їх кваліфікованого перероблення.

Рациональним вирішенням цієї проблеми перероблення та утилізації РППП є коолігомеризація ненасичених компонентів вуглеводневих фракцій (зокрема, фракції C₉) із одержанням коолігомерів (т. зв. нафтових смол), які мають широкий спектр застосування, зокрема є заміниками природних продуктів у целюлозно-паперовій і лакофарбовій промисловості, додатками до бітумів, асфальтобетонів і будівельних мастик з метою підвищення міцності, морозо- і водостійкості [1].

Актуальними є дослідження, які створюють теоретичні основи і практичні рекомендації в галузі технології виробництва коолігомерів на основі вуглеводневих фракцій РППІ та вибору оптимальних умов проведення процесу.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для існуючої технології ініційованої коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 в розчині характерними недоліками є тривале проведення реакції коолігомеризації (8 год) за високої температури (423 K) і доволі енергомістке виділення цільового продукту (коолігомеру). При цьому вихід продукту коливається у межах 30...40 % мас. [2]. Оскільки ініційованою коолігомеризацією одержують циклопентадієн-стиреновий коолігомер, запропоновано низькотемпературні технології (емульсійної, суспензійної) коолігомеризації вуглеводневої фракції C_9 як першу стадію ініційованої коолігомеризації у розчині з метою глибшого перероблення сировини, економії енергоресурсів та розширення асортименту продукції [1, 3].

Особливістю коолігомеризації в емульсії є низька температура проведення процесу (323 K), незначна його тривалість (до 3 год) та можливість одержання коолігомерів з високою молекулярною масою та низьким показником кольору. До того ж значний вплив на перебіг реакції коолігомеризації в емульсії чинять: концентрація емульгатора, швидкість перемішування реакційного середовища та частка води в емульсійній системі.

Емульсійна суміш містить мономер (вуглеводневу фракцію), воду, емульгатор та ініціатор. За емульсійної коолігомеризації використовують ініціатори розчинні як у дисперсній фазі (пероксид бензоїлу), так і в дисперсійному середовищі (пероксиди, персульфати) [4]. Емульгаторами є різноманітні мила: олеати, стеарати, сіль сульфокислоти парафінових висококиплячих вуглеводів, рицинова олія. Концентрація емульгатора у системі коливається у межах 0,1–2,0 % мас. щодо дисперсійного середовища. Визначення необхідної кількості емульгаторів певної природи залежить від значення їх критичних концентрацій міцелоутворення (ККМ) [5].

Важливу роль у процесі коолігомеризації в емульсії відіграє механічне перемішування. Для створення суспензійної та емульсійної систем, отримання однорідної, гомогенної суміші з різних компонентів, а також для інтенсифікації хімічних, теплових і дифузійних процесів застосовують інтенсивне безперервне перемішування. Процес утворення емульсій у своїй основі – механічний. Швидкість емульгування залежить від механічних факторів: чим вона більша, 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 він нижчий, тим швидше утворюється емульсія [1, 6].

Дисперсійне середовище, у якому диспергують мономер (вода), переважно становить до 300 % від маси мономерів (60,0–80,0 % від маси емульсії). Дисперсна фаза – 15,0–35,0 % від маси емульсії, що становить 60,0–99,0 % від маси готового продукту. Співвідношення дисперсійного середовища і дисперсної фази визначаються умовами коолігомеризації [7].

Мета роботи – оптимізація проведення досліджень та встановлення технологічних параметрів емульсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 побудовою регресивних рівнянь на основі планування повнофакторного експерименту (ПФЕ).

Виклад основного матеріалу і обговорення результатів. Математичне моделювання дає можливість визначити оптимальні умови процесу коолігомеризації в емульсії та спрогнозувати вихід та властивості коолігомерів, отриманих за умов, відмінних від досліджених. На основі розрахованих регресивних рівнянь можна спрогнозувати напрям проведення досліджень та підібрати відповідні технологічні умови для вивчення фізико-хімічних властивостей коолігомерів. Для оптимізації проведення досліджень запропоновано побудувати математичну модель на основі планування повнофакторного експерименту (ПФЕ) [8].

Об'єктом дослідження є фракція C_9 РППІ дизельного палива (бромне число (ненасиченість) – 68,0 г $Br_2/100$ г; молекулярна маса – 102; густина – 936 кг/м³; вміст ненасичених сполук до 45 % у т.ч. стиrolу – 17,85 %, вінілтолуолів – 6,99 %, дициклопентадієну – 18,00 %, індену – 1,25 %). Ініціатор коолігомеризації – водорозчинний персульфат калію (ПК) з вмістом основного продукту 99,0 %. Емульгатор системи фракція C_9 – вода – Е-30, суміш лінійних алкансульфонатів з довжиною карбонового ланцюга – C_{15} , із загальною формулою $R-SO_3Na$, де R – відповідає карбоновому ланцюгу із середньою довжиною C_{15} .

Основним реакційноздатним мономером за умов проведення процесу є стирен і його похідні з низькою температурою кипіння. Отже, спостерігається селективність у реакційній здатності ненасичених вуглеводнів фракції С₉, тому максимальні виходи продукту є зіставними з кількістю стирену у вихідній сировині.

Для здійснення ПФЕ потрібно виконати q^k дослідів. Найчастіше фактори в експериментах варіюють на двох рівнях – верхньому і нижньому, тобто $q = 2$. Це експерименти типу 2^k [120, 121]. Аналізуючи комбінацію виконаних досліджень, будують матрицю ПФЕ 2^3 .

Оскільки вихід і фізико-хімічні властивості коолігомерів залежать від концентрації емульгатора, швидкості перемішування та частки води в емульсійній системі, то факторами впливу (X) обрано:

X_1 – концентрація емульгатора (% мас.);

X_2 – швидкість перемішування (об/хв);

X_3 – об'ємна частка води у суміші (об'ємне співвідношення 1 : 1 = 50 : 50; 1 : 3 = 25 : 75).

Відповідно функції відгуку (Y) або параметри оптимізації:

Y_1 – вихід коолігомеру (В), % мас;

Y_2 – бромне число коолігомеру (БЧ), г Br₂/100 г;

Y_3 – молекулярна маса коолігомеру (ММ).

Оскільки фактори є неоднорідними і можуть мати різні одиниці вимірювання, їх зводять до єдиної системи числення за допомогою переходу від справжніх значень факторів до кодованих. Умовні позначення верхнього, нижнього та основного рівнів факторів (відповідно +1, -1, 0) наведено у табл.1 .

Таблиця 1

Основні характеристики ПФЕ 2^3

Інтервал варіювання рівнів факторів			
Назва фактора	Концентрація емульгатора (С _е), % мас.	Швидкість перемішування (W), об/хв	Частка води у суміші (V), % об.
Кодоване значення	X_1	X_2	X_3
Основний рівень, $x_{i,осн}$	0,8	1200	75
Інтервал варіювання, Δx_i	0,4	400	25
Нижній рівень, $x_{i,min}$	0,4	800	50
Верхній рівень, $x_{i,max}$	1,2	1600	100

Проведено серію досліджень за різних способів комбінації параметрів оптимізації. Для одержаних продуктів визначали вихід, бромне число коолігомеру і його молекулярну масу. План-матрицю і результати дослідів наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Повна план-матриця ПФЕ 2^3

№ дослідів	Значення факторів				Середні значення вихідної змінної (параметра оптимізації)		
	X_0	X_1	X_2	X_3	Y_1	Y_2	Y_3
1	1	-1	-1	-1	10,7	10	11,0
2	1	1	-1	-1	13,5	13,9	14,4
3	1	-1	1	-1	14,1	13,9	13,9
4	1	1	1	-1	16,4	17,5	17,3
5	1	-1	-1	1	12,2	12,6	11,1
6	1	1	-1	1	14,0	14,5	14,0
7	1	-1	1	1	15,4	14,9	15,8
8	1	1	1	1	17,0	17,3	16,3

Для кожного з параметрів оптимізації розраховано значення коефіцієнтів регресії b_i . Результати розрахунків подано у табл. 3. За результатами розрахунків для плану ПФЕ 2^3 одержуємо лінійні рівняння регресії загального вигляду:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3,$$

або нелінійне рівняння регресії:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3.$$

Розраховані значення коефіцієнтів регресії

Параметр оптимізації	Коефіцієнти регресії			
	b_0	b_1	b_2	b_3
Y_1	1,325	12,0	0,004	0,034
Y_2	75,32	-39,625	-0,011	-0,039
Y_3	162,50	362,50	0,184	0,900

Підставивши значення b_i у рівняння регресії, одержимо:

$$Y_1 = 1,325 + 12X_1 + 0,004X_2 + 0,034X_3;$$

$$Y_2 = 75,32 - 39,625X_1 - 0,011X_2 - 0,039X_3;$$

$$Y_3 = 162,5 + 362,5X_1 + 0,184X_2 + 0,90X_3.$$

Перехід від кодованих до фізичних змінних у рівняннях регресії здійснюють, використовуючи основні рівняння та межі змін факторів, наведених у табл. 3.

У результаті одержимо рівняння виходу продукту:

$$B = 1,325 + 12,0 \cdot C_e + 0,004W + 0,034 \cdot V.$$

Графічне зображення залежності виходу коолігомеру від концентрації емульгатора і об'ємної частки води у рецептурі показано на рис. 1.

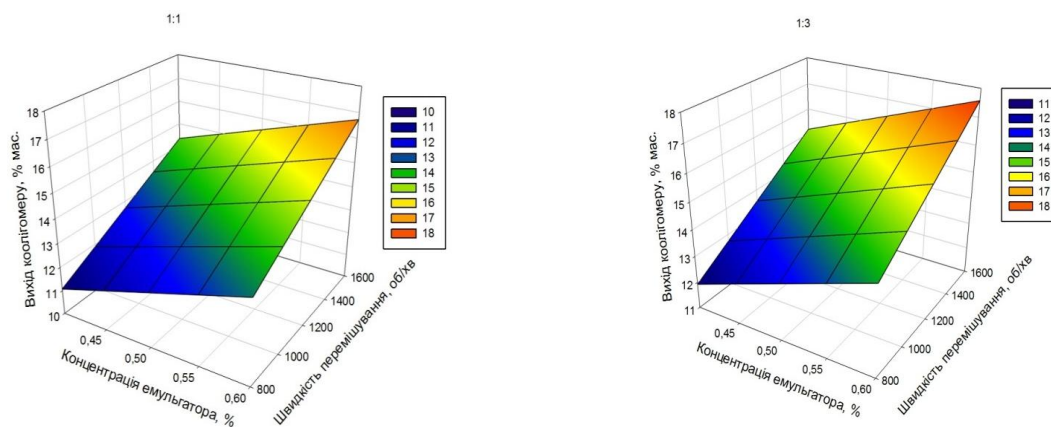


Рис. 1. Залежність виходу коолігомеру від концентрації емульгатора і об'ємної частки води в емульсійній системі

Аналіз рис. 1 показує, що збільшення концентрації емульгатора та швидкості перемішування, підвищують вихід продукту. Тобто за збільшення концентрації емульгатора до 0,6 % мас. та інтенсивності перемішування до 1400 об/хв вихід продукту зростає. Проте за співвідношення 1:3 зростання виходу є більшим, що відповідає інтенсивнішому забарвленню площини.

Рівняння визначення бромного числа після розкодування змінних має такий вигляд:

$$B_n = 75,32 - 39,625 \cdot C_e - 0,011 \cdot W - 0,039 \cdot V.$$

Графічне зображення залежності зміни ненасиченості коолігомеру від концентрації емульгатора та інтенсивності перемішування показано на рис. 2.

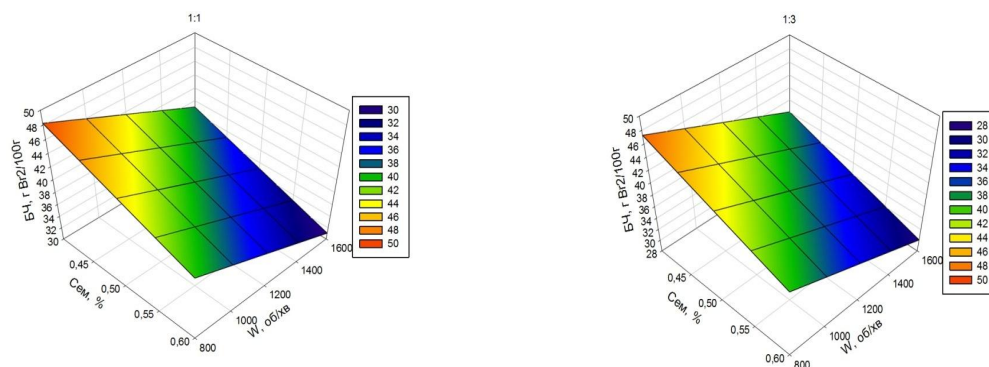


Рис. 2. Залежність зміни ненасиченості коолігомеру від концентрації емульгатора та інтенсивності перемішування в емульсійній системі

Діаграма залежності бромного числа від швидкості перемішування та концентрації емульгатора демонструє, що підвищені концентрації емульгатора знижують показник ненасиченості, аналогічний вплив має і швидкість перемішування.

Рівняння визначення молекулярної маси коолігомеру має такий вигляд:

$$M_m = 162,5 + 362,5 \cdot C_e + 0,184 \cdot W + 0,90 \cdot V.$$

Графічне зображення залежності молекулярної маси коолігомеру від швидкості перемішування та концентрації емульгатора показано на рис. 3.

Також позитивний вплив показники (концентрація емульгатора та інтенсивність перемішування) мають на середню молекулярну масу, яка збільшується за зростання концентрації емульгатора в реакційній системі та за збільшення кількості обертів мішалки.

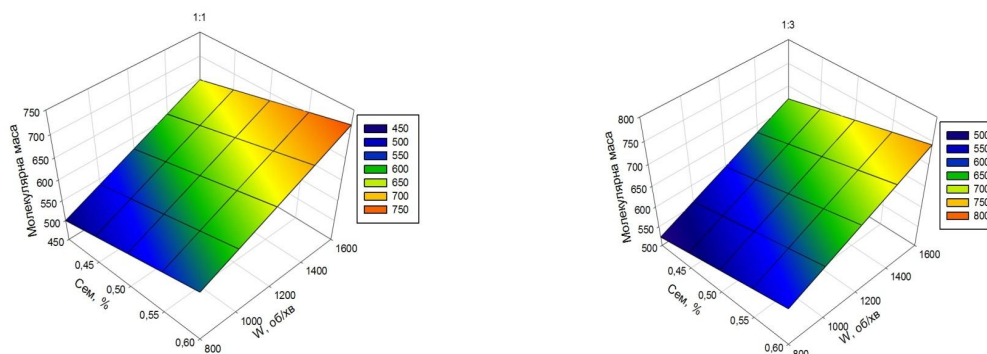


Рис. 3. Залежність молекулярної маси коолігомеру від концентрації емульгатора та інтенсивності перемішування в емульсійній системі

Проведено контрольні експерименти з метою перевірки розрахованих даних. Процес коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 в емульсії здійснювали за таких умов: температура реакції – 323 К, концентрація емульгатора Е-30 – 0,7 % мас. (у перерахунку на дисперсійне середовище (воду)), концентрація ініціатора ПК 0,7 % мас. (в перерахунку на дисперсну фазу (фракцію C_9)), співвідношення компонентів [фракція C_9] : [вода] = 1:1, швидкість перемішування – 1400 об/хв, тривалість реакції – 180 хв. Одержані результати подано у табл. 4.

Таблиця 4

Розраховані та експериментально одержані функції відгуку

Показник	Значення функції відгуку	
	Експериментальне	Теоретичне
Вихід коолігомеру % мас.	15,9	17,0
Бромне число коолігомеру г $Br_2/100г$	32,1	30,2
Молекулярна маса	690	718

Висновки. Одержані рівняння регресії дають змогу розрахувати вихід, молекулярну масу і ненасиченість одержаного коолігомеру у межах досліджуваного інтервалу швидкості перемішування, концентрації емульгатора і об'ємної частки води в емульсійній суміші. Вихід і основні фізико-хімічні показники коолігомерів, які визначені графічно, відповідають одержаним під час проведення експериментальних досліджень.

1. Орбчук О. М. Дисперсійна коолігомеризація ненасичених вуглеводнів фракції C_9 / автореф. дис.... канд. техн. наук: спец. 05.17.04 / Нац. ун-т "Львівська політехніка". – Львів, 2055. – 21 с.
2. Курташ Ю. А. Одержання нафтополімерних смол з використанням олігопероксидів : автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.04 / Ю. А. Курташ // Національний університет "Львівська політехніка". – Львів, 2010. – 21 с.
3. Фуч У. В. Коолігомеризація в емульсії суміші ненасичених вуглеводнів побічних продуктів піролізу / автореф. дис. ... канд. техн. наук: спец. 05.17.04 / Нац. ун-т "Львівська політехніка". – Львів, 2055. – 21 с.
4. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics C. S. Chern Prog. Polym. Sci. 31. – 2006. – С. 443–486.
5. Воловик Л. С. Колоїдна хімія / Л. С. Воловик, Є. І. Ковалевська, В. В. Манк та ін. – К.: НУХТ, 2011. – 247 с.
6. Hideto M. O. Preparation of block copolymer by atom transfer radical seeded emulsion polymerization / M. O. Hideto, M. J. Zhou // Colloid Polym Sci. – 2004. – No. 282. – P. 747–752.
7. Елисеева В. И. Полимерные дисперсии. – М.: Химия, 1980. – С. 43–126.
8. Пінчук С. Й. Організація експерименту в моделюванні та оптимізації технічних систем: навч. посіб. – Д., 2008. – С. 214.