

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

**Гнатів Зоряна Ярославівна**



УДК 678:67.08:544.478

**ТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ КООЛІГОМЕРІВ З РІДКИХ  
ПРОДУКТІВ ПРОЛІЗУ ВУГЛЕВОДНІВ В ПРИСУТНОСТІ  
КАТАЛІЗАТОРІВ ФРІДЕЛЯ-КРАФТСА**

*05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу*

Автореферат дисертації  
*на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук*

Львів – 2015

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Національному університеті “Львівська політехніка”  
Міністерства освіти і науки України.

**Науковий керівник:** *кандидат технічних наук, доцент*  
**Никулишин Ірена Євгенівна,**  
Національний університет "Львівська політехніка",  
доцент кафедри технології органічних продуктів

**Офіційні опоненти:** *доктор технічних наук, професор,*  
*заслужений діяч науки і техніки України*  
**Глікін Марат Аронович,**  
Східноукраїнський національний університет  
імені Володимира Даля,  
завідувач кафедри технології органічних речовин,  
палива і полімерів

*кандидат технічних наук*  
**Солод Микола Іванович,**  
Львівський інститут економіки і туризму,  
старший викладач кафедри харчових технологій  
та ресторанної справи

Захист відбудеться " \_\_ " \_\_\_\_\_ 2015 р. о \_\_ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті “Львівська політехніка” (79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, VIII н. к., ауд. 339).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету “Львівська політехніка” (79013, Львів, вул. Професорська, 1)

Автореферат розіслано " \_\_ " \_\_\_\_\_ 2015 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07,  
доктор технічних наук, доцент



**Б.О. Дзіняк**

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** В сучасних умовах розвитку нафтохімії разом з цільовими газоподібними продуктами піролізу (етиленом, пропіленом) утворюється до 20-40 % рідких продуктів піролізу (РПП), кваліфіковане використання яких має економічне та екологічне значення. Одним з напрямків переробки РПП є коолігомеризація їх ненасичених компонентів з отриманням коолігомерів (нафтополімерних смол), що є заміниками дорогих та дефіцитних продуктів природнього походження. Тому створення основ технології катіонної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракцій рідких побічних продуктів піролізу у присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса є особливо актуальним, так як сприяє удосконаленню методів кваліфікованого використання супутніх продуктів нафтохімічних виробництв, розширенню сировинної бази для одержання коолігомерів, забезпеченню рентабельності та безвідходності технології піролізу.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота є складовою частиною наукового напрямку кафедри технології органічних продуктів Національного університету "Львівська політехніка" – "Теоретичні основи створення високоефективних ініціюючих і каталітичних систем та процесів селективних перетворень органічних сполук з метою одержання мономерів та полімерів" і проводилась згідно кафедральної науково-дослідної роботи „Технологія одержання коолігомерів на базі суміші вуглеводнів побічних продуктів нафтопереробки”, номер державної реєстрації: №0114U001245.

**Мета і задачі досліджень.** Метою роботи є створення основ технології одержання коолігомерів із рідких продуктів піролізу в присутності каталізаторів Фріделя – Крафтса. Задачами досліджень є:

- встановлення основних закономірностей коолігомеризації важкої смоли піролізу та сумісної коолігомеризації важкої смоли піролізу із фракцією  $C_9$  рідких продуктів піролізу в присутності каталізаторів різної природи;
- вивчення впливу умов проведення процесу на вихід та фізико-хімічні властивості ароматично-терпенових смол;
- встановлення впливу співвідношення основних смолоутворюючих компонентів фракції  $C_9$  (стирену та дициклопентадієну) на вихід та властивості коолігомерів, отриманих в присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса;
- дослідження процесу отримання коолігомерів з фракції  $C_9$  двостадійним термічно-каталітичним способом та встановлення оптимальних умов процесу;
- опрацювання технології одержання коолігомерів з рідких продуктів піролізу;
- встановлення можливих шляхів застосування отриманих продуктів.

**Об'єкт досліджень** – коолігомеризація ненасичених компонентів рідких продуктів піролізу вуглеводневої сировини.

**Предмет досліджень** – одержання коолігомерів з рідких продуктів піролізу в присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса.

**Методи дослідження** - хімічні – визначення бромного числа; фізичні – визначення температури розм'якшення (ММ), густини коолігомеризату та коолігомеру, кольору, молекулярної маси, водопоглинання, дуктильності, пенетрації, адгезії; фізико-хімічні – гель-проникна та газорідинна хроматографія, ІЧ-,  $^1H$ -ЯМР - спектроскопія.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає в тому, що:

- Вперше проведено систематичні дослідження одержання коолігомерів з важкої смоли піролізу вуглеводнів у присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса. Одержано та опрацьовано експериментальні дані щодо закономірностей сумісної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції  $C_9$  з компонентами важкої смоли піролізу в широкому діапазоні умов проведення процесу (температури, тривалості, концентрації каталізатора).

- Проведено модифікацію фракції  $C_9$  терпенами скипидару та синтезовано ароматично-терпенові смоли, що характеризуються високими молекулярною масою та температурою розм'якшення.

- Встановлено закономірності коолігомеризації основних смолоутворюючих компонентів фракції  $C_9$  – стирену та дициклопентадієну – в присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса, розраховано константи коолігомеризації вказаних вуглеводнів. Методом  $^1H$ -ЯМР-спектроскопії та гель-проникної хроматографії встановлено особливості будови стирен-дициклопентадієнових коолігомерів. Встановлено вплив співвідношення стирен/дициклопентадієн у вихідній сировині на вихід та властивості коолігомерів.

- Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість регулювання виходу та властивостей коолігомерів (зокрема, показника кольору) шляхом проведення двостадійної (термічно-каталітичної) коолігомеризації мономерів фракції  $C_9$ .

- Встановлено характер впливу природи коолігомерів на властивості нафтополімербітумних композицій на основі коолігомерів з важкої смоли піролізу та бітуму ізоляційного БНИ-IV-3. Встановлено, що одержані композиції стійкі до дії на них сульфатредуючих бактерій *Desulfovibrio desulfuricans* в середовищі Постгейта, що підтверджує гідро- та біозахисні властивості коолігомерів з важкої смоли піролізу як модифікаторів полімербітумних протикорозійних покриттів.

**Практичне значення одержаних результатів.** Опрацьовано технологію одержання коолігомерів з рідких продуктів піролізу вуглеводнів у присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса.

Запропоновано новий метод отримання коолігомерів шляхом двостадійної (термічної та катіонної) коолігомеризації ненасичених компонентів фракції  $C_9$  рідких продуктів піролізу вуглеводнів, який дозволяє досягти вищого виходу коолігомерів, зменшити сумарну тривалість процесу (у порівнянні з термічним способом) та отримувати продукти з нижчим показником кольору. Показано, що дезактивація каталізатора оксидом пропілену дозволяє спростити технологічну схему та зменшити кількість стічних вод внаслідок відсутності стадії відмивання каталізатора.

За результатами випробувань зразків смол у лабораторії ПАТ “Завод тонкого органічного синтезу “Барва” встановлено відповідність отриманих коолігомерів регламентованим значенням показників ТУ 2451-005-60928760-09.

**Особистий внесок здобувача** полягає у самостійному виконанні експериментальної роботи, обробці та аналізі отриманих результатів, формулюванні основних теоретичних положень та висновків дисертаційної роботи.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення дисертаційної роботи доповідалися на: Екологічному форумі «Поводження з відходами. Цивілізаційні виклики» (м. Львів, 2012 р.), Екологічному форумі «Поводження з відходами. Цивілізаційні виклики» (м. Львів, 2013 р.), III Міжнародній конференції молодих вчених ССТ-2013 (м. Львів, 2013 р.), VII Науково-технічній конференції «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (м. Львів, 2014 р.), Міжнародній науково-практичній конференції «Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте '2014» (м. Иваново, Росія, 2014 р.).

**Публікації.** Основні положення та результати дисертаційної роботи опубліковані в 6 наукових статтях у фахових виданнях України, з них 3 статті у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз даних та 6 тезах доповідей на міжнародних і всеукраїнських наукових конференціях.

**Структура та об'єм роботи.** Дисертаційна робота складається з вступу, основної частини (шість розділів), висновків, списку використаних джерел літератури (177 найменувань), 4 додатків; містить 56 рисунків і 31 таблицю. Повний обсяг дисертації – 184 сторінки; обсяг, який займають ілюстрації, таблиці, список використаних джерел літератури і додатки становить 37 сторінок.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету роботи та завдання досліджень, висвітлено наукову новизну і практичну цінність роботи. Відзначено особистий внесок автора, наведено відомості щодо апробації роботи та публікації.

У **першому розділі** подано огляд літературних джерел, де висвітлені основні аспекти процесу коолігомеризації вуглеводневих фракцій; характеристику сировини, що може бути використано для синтезу нафтополімерних смол (НПС); проведено детальний огляд існуючих способів отримання коолігомерів, в якому особлива увага приділена каталітичній коолігомеризації; перелічено основні галузі використання НПС; виділено основні напрямки роботи.

У **другому розділі** наведено склад та основні характеристики сировини та реагентів, які використовувалися під час досліджень.

Сировина: фракція  $C_9$  рідких продуктів піролізу (РПП), важка смола піролізу (ВСП); скипидар; індивідуальні сполуки: стирен та дициклопентадієн (ДЦПД). Як каталізатори Фріделя-Крафтса використовували безводний алюміній хлорид ( $AlCl_3$ ), каталітичний комплекс (КК) на його основі (із мольним співвідношенням компонентів алюміній хлорид:етилацетат:ксилен = 1:0,5:2), титану хлорид ( $TiCl_4$ ). Синтезованими коолігомерами модифікували бітум ізоляційний БНИ-IV-3.

Наведено методики приготування КК, синтезу коолігомерів з рідких продуктів піролізу та приготування нафтополімербітумних композицій. Описано методики визначення основних властивостей коолігомерів та модифікованих нафтополімербітумних композицій. Мікробіологічну стійкість композицій вивчали в присутності сульфатредуючих бактерій *Desulfovibrio desulfuricans*.

У **третьому розділі** розглянуто основні закономірності одержання коолігомерів з важкої смоли піролізу (темних нафтополімерних смол (ТНПС)), коолігомерних

нафтополімерних смол, одержаних коолігомеризацією фракції С<sub>9</sub> з ВСП (КТНПС) та ароматично-терпенових смол (АрТС) в присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса.

**Одержання коолігомерів катіонною коолігомеризацією компонентів важкої смоли піролізу.** Досліджено процес отримання темних коолігомерів з важкої смоли піролізу (ТНПС) у присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса: алюміній хлориду (АХ) та титан хлориду (ТХ).



Рис. 1. Залежність виходу та бромного числа ТНПС від концентрації каталізатора (ТХ і АХ) у реакційній суміші ( $\tau = 3,5$  год.,  $T = 373$  К)

Встановлено, що збільшення концентрації каталізатора в реакційній суміші від 0,5 до 1,0 % мас. сприяє зростанню виходу ТНПС (до 65,5 % у присутності АХ і до 59,7 % у присутності ТХ), тоді як подальше збільшення концентрації каталізатора не впливає на вихід (рис.1). Водночас, зі збільшенням концентрації каталізатора спостерігається зниження бромного числа коолігомерів. Збільшення концентрації титан хлориду від 0,5 до 2,5 % мас. призводить до зниження молекулярної маси коолігомерів від 702 до 462, а у присутності хлориду алюмінію вона залишається практично незмінною та знаходиться в межах 453-

487. Температури розм'якшення ТНПС для обох каталізаторів змінюються в межах 357-363 К. Збільшення тривалості процесу від 1 год. до 3,5 год. призводить до зростання виходу ТНПС від 59,4 до 59,7 % мас. при використанні АХ, і від 61,3 до 64 % мас. – при використанні ТХ як каталізаторів. Це свідчить про те, що практично усі реакційноздатні сполуки сировини реагують впродовж першої години.

Встановлено, що при зростанні температури процесу вихід ТНПС збільшується (табл.1). Максимального виходу коолігомеру – 61,3 % (у присутності АХ) та 59,4 % (у присутності ТХ) – досягнуто при температурі 373 К. При подальшому підвищенні температури реакції збільшення виходу ТНПС не спостерігається.

Таблиця 1

Залежність виходу і фізико-хімічних показників ТНПС від температури коолігомеризації ( $C_{кат.} = 1$  % мас.,  $\tau = 1$  год., сировина - ВСП)

| Найменування показника                 | Каталізатор                     |      |      |      |      |      |      |      |
|--|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
|  | ТХ                              |      |      |      | АХ   |      |      |      |
|  | Температура коолігомеризації, К |      |      |      |      |      |      |      |
|  | 333                             | 353  | 373  | 393  | 333  | 353  | 373  | 393  |
| Вихід, % мас.                          | 56,0                            | 57,1 | 59,7 | 56,0 | 57,5 | 59,4 | 61,3 | 57,9 |
| Бромне число, г Br <sub>2</sub> /100 г | 42                              | 45   | 46   | 50   | 49   | 49   | 47   | 48   |
| Молекулярна маса                       | 720                             | 682  | 649  | 640  | 501  | 467  | 459  | 421  |
| Температура розм'якшення, К            | 370                             | 360  | 359  | 356  | 364  | 355  | 350  | 346  |

Максимальних значень температури розм'якшення коолігомерів – 364 К (у присутності АХ) та 370 К (в присутності ТХ), досягнуто при температурі

коолігомеризації 353 К. Коолігомери, синтезовані з ВСП у присутності як титан хлориду, так і алюміній хлориду, отримують із високим виходом та задовільними фізико-хімічними властивостями. Отже, дані катализатори однаковою мірою рекомендовані для синтезу ТНПС.

Проте, ВСП важко переробляти в чистому вигляді через високу густину та в'язкість. Тому доцільно проводити сумісну коолігомеризацію ВСП з іншими продуктами піролізу, що мають високу ненасиченість, низькі густину та в'язкість. Цим вимогам відповідає фракція  $C_9$  рідких продуктів піролізу

Відтак, здійснено **дослідження процесу одержання коолігомерних темних нафтополімерних смол коолігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракції  $C_9$  РПП та компонентів ВСП.**

Досліджено характер впливу масового співвідношення компонентів сировини на вихід та характеристики коолігомерних темних нафтополімерних смол (КТНПС).

Таблиця 2

Залежність виходу і фізико-хімічних властивостей КТНПС від співвідношення фракція  $C_9$ /ВСП у вихідній сировині (катализатор – АХ,  $C_{кат.} = 2,5$  % мас.,  $T = 373$  К,  $\tau = 3,5$  год.)

| Найменування показників              | Співвідношення компонентів сировини фр. $C_9$ /ВСП |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                      | 100/0  | 90/10 | 80/20 | 70/30 | 50/20 | 30/70 | 0/100 |
| Вихід, % мас.                        | 57,8   | 65,0  | 66,9  | 63,0  | 63,2  | 64,0  | 65,5  |
| Бромне число, гBr <sub>2</sub> /100г | 39   | 35    | 32    | 32    | 39    | 37    | 31    |
| Молекулярна маса                     | 1094   | 996   | 957   | 796   | 745   | 677   | 487   |
| Температура розм'якшення, К          | 410  | 408   | 407   | 398   | 398   | 386   | 363   |

Бромне число КТНПС є достатньо високим у межах дослідженого діапазону складу сировини, а його значення змінюється у відносно вузьких межах: 31 – 39 г Br<sub>2</sub>/100 г (табл. 2). Молекулярна маса та температура розм'якшення КТНПС знижуються при збільшенні вмісту ВСП у вихідній сировині. Молекулярна маса НПС, отриманої із ВСП, становить лише 487, тоді як НПС, отримана за цих же умов із фракції  $C_9$ , характеризується молекулярною масою 1094. Найвищого виходу КТНПС (66,9 % мас.) досягнуто при співвідношенні фракція  $C_9$ /ВСП, рівному 80/20. Отриманий коолігомер характеризується високими молекулярною масою (957) та температурою розм'якшення (407 К). Беручи до уваги вищевикладене, оптимальним масовим співвідношенням  $C_9$ /ВСП вважаємо 80/20.

Таблиця 3

Залежність виходу та властивостей КТНПС, отриманих із суміші фракція  $C_9$ /ВСП (80/20), від концентрації катализатора ( $T = 373$  К,  $\tau = 3,5$  год. катализатор – АХ)

| Найменування показників                | $C_{кат.}$ , % мас. |      |      |      |      |      |
|--|---------------------|------|------|------|------|------|
|  | 0,5                 | 1,0  | 1,5  | 2,0  | 2,5  | 3,0  |
| Вихід, % мас.                          | 32,1                | 52,6 | 62,3 | 65,4 | 66,9 | 63,0 |
| Бромне число, г Br <sub>2</sub> /100 г | 56                  | 39   | 32   | 30   | 32   | 28   |
| Молекулярна маса                       | 739                 | 745  | 747  | 813  | 957  | 961  |
| Температура розм'якшення, К            | 341                 | 369  | 365  | 386  | 407  | 410  |

Встановлено, що збільшення концентрації каталізатора призводить до зростання виходу продукту. Максимального виходу КТНПС (66,9 % мас.) досягнуто при концентрації АХ 2,5 % мас. Бромне число продукту при збільшенні концентрації каталізатора знижується, а молекулярна маса та температура розм'якшення – зростають (табл. 3).

Встановлено, що підвищення температури коолігомеризації від 353 до 373 К сприяє збільшенню виходу КТНПС до 66,9 % мас. Подальше підвищення температури процесу призводить до зниження виходу коолігомеру.

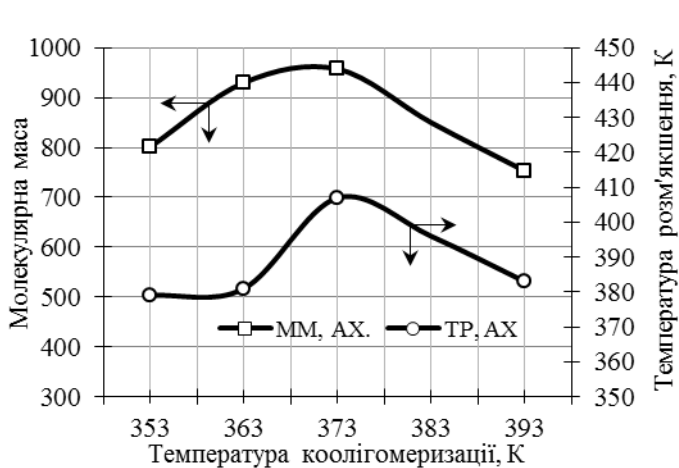


Рис. 2. Залежність молекулярної маси та температури розм'якшення КТНПС від температури процесу (каталізатор – АХ,  $C_{\text{АХ}} = 2,5\%$  мас.,  $\tau = 3,5$  год., сировина - фракція  $C_9/\text{ВСП}$  у співвідношенні 80/20).

80 % мас. фракції  $C_9$  / 20 % мас. ВСП у присутності безводного хлориду алюмінію як каталізатора є: концентрація каталізатора – 2,5 % мас., температура процесу – 373 К, тривалість коолігомеризації – 2 год. За даних умов отримують КТНПС із виходом – 65,0 %, молекулярною масою – 967, температурою розм'якшення – 395 К та бромним числом – 48,6 г  $\text{Br}_2/100$  г.

### Дослідження закономірностей каталітичної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції $C_9$ та терпенів скипидару

Процес отримання ароматично-терпенових смол (АрТС) здійснювали за наступних умов: тривалість – 3 год., температура – 343 К, каталізатор – каталітичний комплекс (КК), концентрація каталізатора – 1,0 % мас. (у перерахунку на безводний алюміній хлорид). Для встановлення оптимального співвідношення компонентів сировини вміст скипидару та фракції  $C_9$  у вихідній реакційній суміші змінювали в межах від 10/90 до 50/50 % мас.

Як свідчать одержані результати (табл. 4), при збільшенні вмісту скипидару в реакційній суміші спостерігаємо поступове зниження виходу синтезованих ароматично-терпенових смол від 25 % до 18 % мас.

Збільшення вмісту скипидару в сировині спричиняє поступове зменшення ненасиченості АрТС (бромне число АрТС знижується в межах від 31 до 24 г  $\text{Br}_2/100$  г) (табл. 4). Молекулярна маса синтезованих смол зменшується від 921 до 904 та температура розм'якшення – від 342 К до 332 К.

КТНПС із найвищою молекулярною масою (958) та температурою розм'якшення (386 К) отримується при температурі реакції 373К (рис. 2).

При збільшенні тривалості коолігомеризації від 0,5 до 3,5 год. молекулярна маса КТНПС знижується (від 1147 до 956), а температура розм'якшення зростає (від 399 до 407). Високий вихід КТНПС при використанні АХ досягається при тривалості коолігомеризації 2,0 год. і становить 65,0 %.

Таким чином, оптимальними умовами отримання КТНПС при співвідношенні компонентів сировини



Залежність виходу та властивостей АрТС від співвідношення скипидар / фракція С<sub>9</sub>  
(каталізатор – КК, T = 343К, τ = 3 год., C<sub>к</sub> = 1,0 % мас.)

| Найменування показників                       | Співвідношення компонентів сировини скипидар/ фр.С <sub>9</sub> |       |       |       |       |
|---|---|-------|-------|-------|-------|
|   | 10/90   | 20/80 | 30/70 | 40/60 | 50/50 |
| Вихід, % мас.                                 | 25,0  | 22,5  | 23,1  | 18,5  | 18,6  |
| Бромне число, гBr <sub>2</sub> /100г          | 31  | 27    | 26    | 24    | 24    |
| Молекулярна маса                              | 921   | 927   | 914   | 903   | 904   |
| Температура розм'якшення, К                   | 342   | 340   | 338   | 333   | 332   |
| Колір, мг I <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup> | 400   | 400   | 480   | 500   | 520   |

Враховуючи задовільний вихід АрТС (25 %), ненасиченість синтезованих продуктів (31 г Br<sub>2</sub>/100 г), що дозволяє здійснювати їх подальшу модифікацію, та найкращий показник кольору (280 мг I<sub>2</sub>/100 см<sup>3</sup>), оптимальне співвідношення компонентів сировини скипидар : фракція С<sub>9</sub> становить 10:90 (% мас.)

За вказаних умов проведено дослідження впливу концентрації каталітичного комплексу на вихід та фізико-хімічні характеристики АрТС.

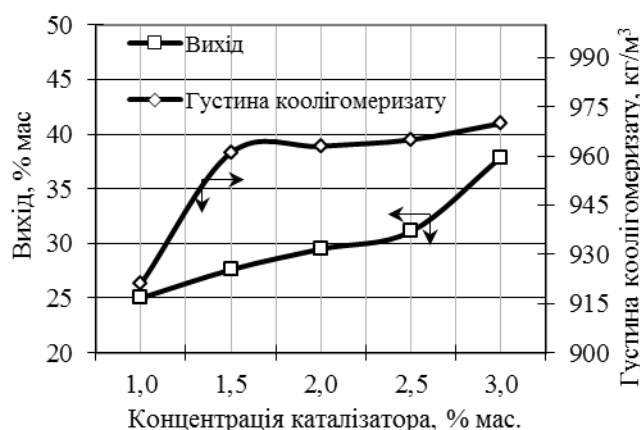


Рис. 3. Залежність виходу АрТС та густини коолігомеризату від концентрації КК (T = 343 К, τ = 3 год., сировина – скипидар:фракція С<sub>9</sub> = 10:90 % мас.)

Встановлено, що збільшення C<sub>кат.</sub> від 1,0 до 3,0 % мас. позитивно впливає на перебіг реакції коолігомеризації (рис. 3), оскільки збільшується густина коолігомеризату (від 921 кг/м<sup>3</sup> до 970 кг/м<sup>3</sup>) та вихід АрТС (від 25 % до 38 %). Молекулярна маса АрТС зростає від 509 до 752 при підвищенні концентрації каталітичного комплексу від 1,0 до 3,0 % мас. В інтервалі концентрацій КК від 1,0 до 3,0 % мас. бромне число АрТС становить 31 – 36 г Br<sub>2</sub>/100 г, а температура розм'якшення –

342 К - 346 К.

Враховуючи отримані результати (рис. 3), оптимальною концентрацією каталітичного комплексу є 3,0 % мас. При цьому АрТС одержується із виходом 38,0 % мас. і має наступні характеристики: бромне число – 34 гBr<sub>2</sub>/100г; молекулярна маса – 752; колір – 520 мг I<sub>2</sub>/100 см<sup>3</sup>; температура розм'якшення – 346 К.

Максимального виходу цільового продукту (41,1 %) досягнуто при температурі реакції 353 К (рис. 4.). При зростанні температури коолігомеризації молекулярна маса АрТС збільшується і при температурі реакції 353 К становить 1124. З підвищенням температури коолігомеризації від 333 К до 353 К колір смоли істотно покращується (від 900 до 220 мг I<sub>2</sub>/100 см<sup>3</sup>) (рис. 4).

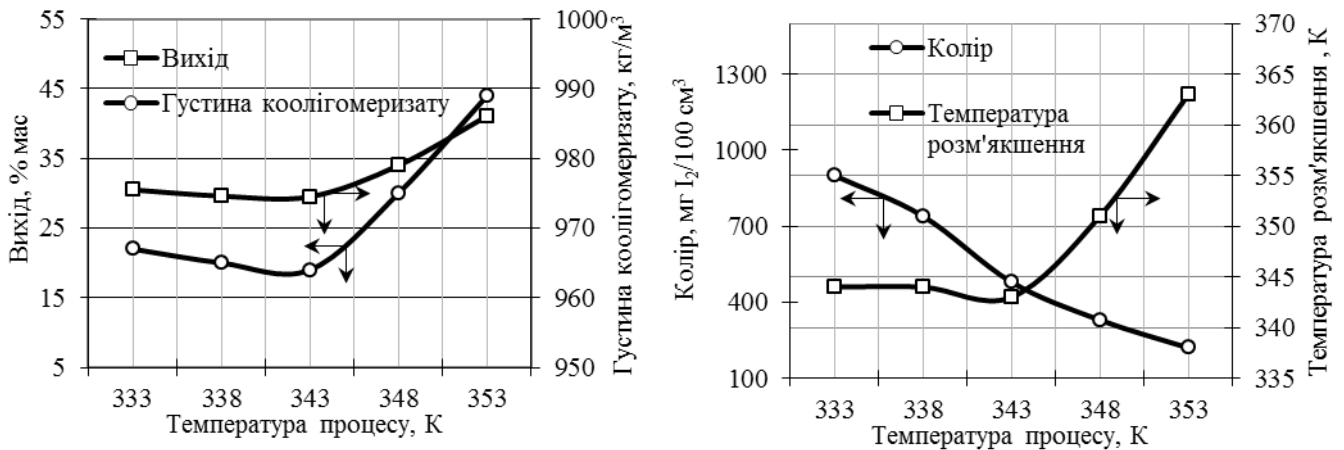


Рис. 4. Залежність густини коолігомеризату, виходу, кольору та температури розм'якшення АрТС від температури процесу ( $C_{\text{кат.}} = 3\% \text{ мас.}$ ,  $\tau = 3 \text{ год.}$ , скипидар : фракція  $C_9 = 10:90\% \text{ мас.}$ )

При зростанні тривалості процесу до 3 год. зростають вихід (від 28,8 до 41,1 % мас.), молекулярна маса (від 668 до 1124) та температура розм'якшення АрТС (від 344 до 366 К) (рис.5)

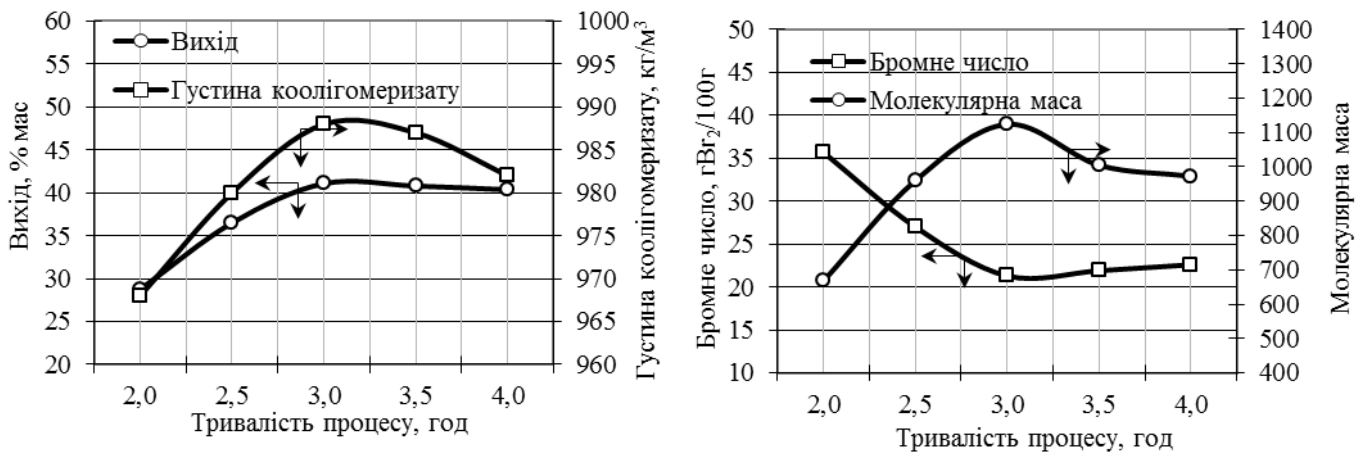


Рис. 5. Залежність виходу, бромного числа, молекулярної маси АрТС та густини коолігомеризату від тривалості реакції (каталізатор – КК,  $C_{\text{кат.}} = 3\% \text{ мас.}$ ,  $T = 353 \text{ К}$ , сировина: скипидар : фракція  $C_9 = 10:90\% \text{ мас.}$ )

При подальшому збільшенні тривалості коолігомеризації (4 год.) вихід ароматично-терпенових смол, густина коолігомеризату та температура розм'якшення АрТС практично не змінюються. Проте, молекулярна маса та колір одержаних коолігомерних продуктів погіршується до показників 873 та 400  $\text{мгI}_2/100 \text{ см}^3$ , відповідно. Тому оптимальна тривалість коолігомеризації - 3 год.

Вихід одержаної за цих умов АрТС – 41,1 %; густина коолігомеризату – 988  $\text{кг/м}^3$ ; характеристики АрТС: бромне число – 21,3  $\text{гBr}_2/100\text{г}$ ; молекулярна маса – 1124; колір – 220  $\text{мгI}_2/100 \text{ см}^3$ ; температура розм'якшення – 366 К.

У четвертому розділі наведено результати дослідження впливу співвідношення основних смолоутворюючих компонентів (стирену та дициклопентадієну) на вихід та властивості коолігомерів.

Таблиця 5  
Залежність виходу коолігомеру від співвідношення смолоутворюючих компонентів у реакційній суміші (  $T = 353 \text{ K}$ ,  $\tau = 3,0 \text{ год}$ , каталізатор – КК,  $C_{\text{кат.}} = 3 \text{ \% мас.}$ )

| Масова частка стирену, % мас. | Масова частка ДЦПД, % мас. | Вихід, %    |      |
|-------------------------------|----------------------------|-------------|------|
|                               |                            | Каталізатор |      |
|                               |                            | КК          | ТХ   |
| 100                           | 0                          | 37,8        | 49,6 |
| 80                            | 20                         | 47,9        | 50,0 |
| 50                            | 50                         | 49,2        | 50,0 |
| 20                            | 80                         | 49,3        | 50,0 |
| 0                             | 100                        | 50,0        | 40,8 |

стирену та його коолігомерів з дициклопентадієном, а вихід гомополімеру дициклопентадієну становить 40,8 %. Таким чином можна зробити висновок, що при використанні КК як каталізатора ДЦПД є реакційноздатнішим за стирен (табл. 5).

Таблиця 6  
Залежність конверсії стирену та ДЦПД від їх співвідношення у вихідній суміші (  $T = 353 \text{ K}$ ,  $\tau = 3,0 \text{ год}$ , каталізатор – КК,  $C_{\text{кат.}} = 3 \text{ \% мас.}$ )

| Масова частка стирену, % мас. | Масова частка ДЦПД, % мас. | $X_{(\text{стр.})}$ , % | $X_{(\text{дцпд})}$ , % |
|-------------------------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 100                           | 0                          | 76,3                    | -                       |
| 80                            | 20                         | 90,7                    | 92,4                    |
| 50                            | 50                         | 92,7                    | 99,8                    |
| 20                            | 80                         | 89,5                    | 99,4                    |
| 0                             | 100                        | -                       | 100,0                   |

присутності КК виявляє дуже високу реакційну здатність, внаслідок чого конверсія сягає 100%.

В присутності ТХ у всіх випадках, крім олігомеризації ДЦПД, досягається повна конверсія мономерів. Істотне підвищення молекулярної маси спостерігається при переході від коолігомеру до гомоолігомеру ДЦПД.

Як каталізатори коолігомеризації використовували гомогенні системи: каталітичний комплекс (КК) і титан хлорид (ТХ). Для проведення досліджень готували 50 % розчин мономерів у нафтовому ксилені. В присутності КК як каталізатора, при збільшенні частки дициклопентадієну від 20 % до 80 % мас., вихід продукту зростає від 47,9 до 49,3 % (табл. 5), а при олігомеризації дициклопентадієну вихід становить 50%, що свідчить про його повну конверсію.

У присутності ТХ спостерігаємо повну конверсію

Знаючи склад вихідних сумішей, які піддавали коолігомеризації, та склад відповідних дистилатів, було обчислено ступені конверсії мономерів у випадку використання КК (табл. 6).

При використанні КК збільшення кількості ДЦПД в реакційній суміші (20 % мас.) сприяє зростанню конверсії стирену від 76,3 % до 90,7 %. Проте подальше підвищення кількості ДЦПД в реакційній суміші практично не впливає на ступінь конверсії стирену. ДЦПД в



Рис. 6. Залежність індексу полідисперсності продуктів, отриманих в присутності КК і ТХ, від складу реакційної суміші ( $T = 353 \text{ K}$ ,  $\tau = 3,0 \text{ год.}$ ,  $C_{\text{кат.}} = 3 \text{ \%мас.}$ )

Індекс полідисперсності для олігостирену, отриманого в присутності хлориду титану, складає 1,94. При збільшенні вмісту ДЦПД до 20 і 50 % мас. цей показник знижується і становить 1,73 і 1,35, відповідно (рис. 6). Найоднорідніший за значенням молекулярної маси коолігомер отримують в присутності  $\text{TiCl}_4$  при співвідношенні стирен/ДЦПД, рівному 50/50 (рис. 7).

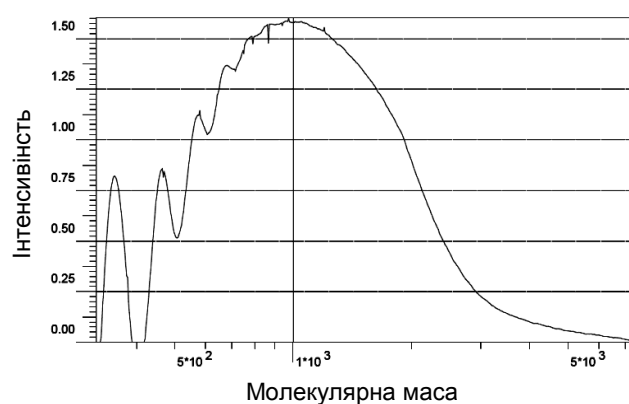


Рис. 7. Молекулярно-масовий розподіл коолігомеру, отриманого у присутності каталітичного комплексу ( $C_{\text{К}} = 3 \text{ \%мас.}$ ,  $T = 353 \text{ K}$ ,  $\tau = 3 \text{ год.}$ , співвідношення стирен:ДЦПД = 50:50)

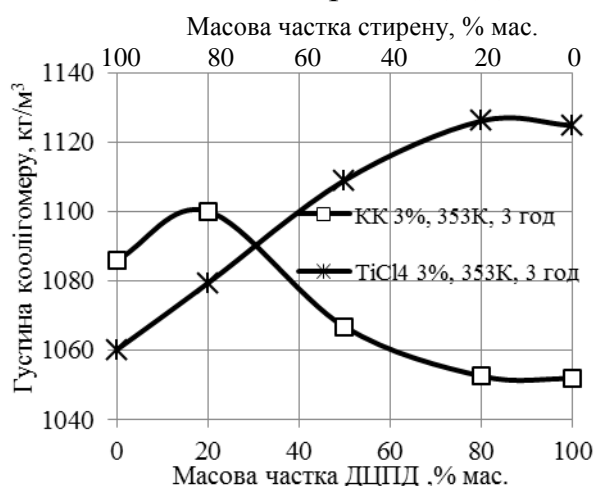
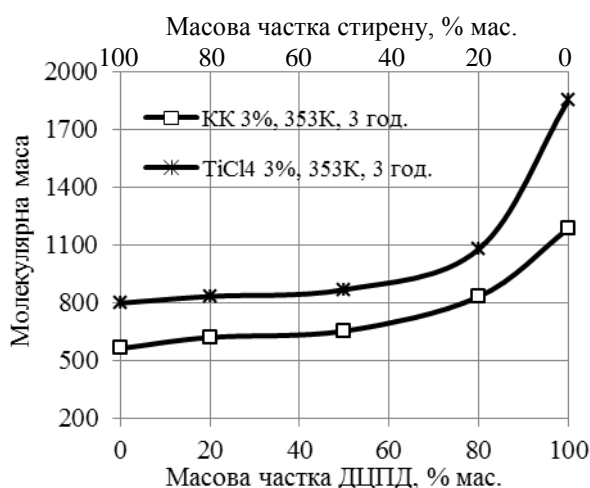


Рис. 8. Залежність молекулярної маси та густини коолігомеру від складу реакційної суміші ( $T = 353 \text{ K}$ ,  $\tau = 3,0 \text{ год.}$ ,  $C_{\text{кат.}} = 3 \text{ \% мас.}$ )

Для коолігомерів, отриманих при 353К у присутності КК та ТХ, чим вищим є вміст ДЦПД, тим вищою є молекулярна маса (рис.8).

На основі даних молекулярно-масового розподілу, отриманих методом гель-проникної хроматографії, обчислено індекси полідисперсності продуктів залежно від співвідношення мономерів у вихідній суміші (рис. 6).

Із збільшенням масової частки ДЦПД у вихідній суміші полідисперсність коолігомерів, отриманих у присутності КК, знижується від 2,26 до 1,8. Мінімального значення індексу полідисперсності досягнуто у випадку гомоолігомеризації ДЦПД – 1,74.

Молекулярні маси коолігомерів, отриманих в присутності ТХ є вищими, ніж у продукту, отриманого в присутності КК (798-1849 та 562-1183, відповідно). Збільшення вмісту ДЦПД призводить до підвищення температури розм'якшення та збільшення бромного числа коолігомеру.

Так, при співвідношенні мономерів 50:50, ненасиченість коолігомеру становить 15,7 гBr<sub>2</sub>/100 г для КК та 47,3 гBr<sub>2</sub>/100 г для ТХ.

В присутності гомогенного каталізатора TiCl<sub>4</sub> зростання вмісту ДЦПД в реакційній суміші призводить до зростання густини коолігомеру (рис. 8). При використанні КК спостерігається протилежна залежність. Ймовірним поясненням зниження густини коолігомеру, отриманого в присутності КК, при зростанні вмісту ДЦПД в реакційній суміші від 20 до 100% може бути коолігомеризація ДЦПД за обома подвійними зв'язками. При використанні TiCl<sub>4</sub> густина зростає практично лінійно, що вказує на те, що розгалужені коолігомери не утворюються, і підтверджує гіпотезу про олігомеризацію ДЦПД лише за одним із подвійних зв'язків.

Колір олігостирену становить 20 мг I<sub>2</sub>/100 мл (для КК) та 30 мг I<sub>2</sub>/100 мл ( для ТХ). При збільшенні вмісту ДЦПД від 20 до 80 % мас., у присутності КК, показник кольору змінюється від 60 до 2000 мг I<sub>2</sub>/100 мл. Колір олігомеру ДЦПД (для КК і ТХ) та всіх коолігомерів, отриманих в присутності ТХ, виходить за межі стандартної йодометричної шкали (> 2400 мг I<sub>2</sub>/100 мл). Отже, на основі проведених досліджень можна зробити висновок, що зміна співвідношення стирен/ДЦПД дозволяє в широких межах регулювати властивості коолігомеру та робить можливим досягнення бажаних властивостей продукту.

У **п'ятому розділі** наведено результати дослідження двостадійного термічно-каталітичного процесу отримання коолігомерів з фракції С<sub>9</sub>. Встановлено вплив умов проведення першої та другої стадій на вихід та властивості коолігомерів.

Першу стадію (термічну) проводили при 523 К і тривалості 3 год. Температура другої стадії (каталітичної) становила 353 К, тривалість – 1,0 год., концентрація каталізаторів - 0,5 і 1,0 % мас. (табл. 7).

Таблиця 7

Залежність виходу та властивостей НПС від природи та концентрації каталізатора

(I стадія: T = 523 К, тривалість – 3 год.; II стадія: T = 353 К, тривалість – 1 год.)

| Каталізатор       | C <sub>кат.</sub> , % | Вихід НПС, % | БЧ, гBr <sub>2</sub> /100г | ММ  | Температура розм'якш., К | Колір, мгI <sub>2</sub> /100мл |
|-------------------|-----------------------|--------------|----------------------------|-----|--------------------------|--------------------------------|
| AlCl <sub>3</sub> | 0,5                   | 38,5         | 60                         | 520 | 357                      | 160                            |
|                   | 1,0                   | 39,2         | 60                         | 552 | 375                      | 300                            |
| TiCl <sub>4</sub> | 0,5                   | 27,1         | 57                         | 590 | 382                      | 900                            |
|                   | 1,0                   | 49,2         | 59                         | 547 | 347                      | 900                            |
| КК                | 0,5                   | 28,2         | 57                         | 569 | 374                      | 400                            |
|                   | 1,0                   | 40,9         | 56                         | 515 | 378                      | 500                            |

Набільшого виходу коолігомеру (49,2 %) вдалось досягти при використанні TiCl<sub>4</sub> як каталізатора (C<sub>кат.</sub> = 1,0 % мас.), проте показник кольору отриманого

коолігомеру (900 мгI<sub>2</sub>/100мл) ускладнює використання даного продукту в лакофарбовій промисловості чи при виробництві паперу.

При використанні КК коолігомери одержують із нижчим виходом (28,2 – 40,9 % мас.), проте із дещо кращим показником кольору (400 - 500 мгI<sub>2</sub>/100мл). Найкращого результату за показником кольору (160 мгI<sub>2</sub>/100мл) при задовільному значенні виходу коолігомеру (38,5 %) вдалося досягти при використанні AlCl<sub>3</sub> як катализатора. Підвищення концентрації катализатора від 0,5 до 1,0 %мас. призводить до суттєвого збільшення виходу при використанні гомогенних катализаторів (TiCl<sub>4</sub> та КК), тоді як в присутності AlCl<sub>3</sub> зростання виходу є незначним. Колір НПС при збільшенні концентрації катализатора погіршується. Зміна концентрації катализаторів від 0,5 до 1,0 % мас. неістотно впливає на молекулярну масу, температуру розм'якшення та бромне число нафтополімерних смол (табл. 7).

Із отриманих результатів очевидно, що оптимальним є використання як катализатора хлориду алюмінію із концентрацією 0,5 % мас.

Таблиця 8

Залежність виходу та властивостей НПС від температури II стадії:  
(I стадія: T = 532K, тривалість – 3 год.;  
II стадія: катализатор - AlCl<sub>3</sub>,  
C<sub>кат.</sub> = 0,5 % мас., тривалість – 1,0 год.)

| T, K | Вихід, %мас. | БЧ, гBr <sub>2</sub> /100г | Колір, мгI <sub>2</sub> /100мл |
|------|--------------|----------------------------|--------------------------------|
| 293  | 26,9         | 66                         | 60                             |
| 323  | 26,0         | 57                         | 130                            |
| 353  | 38,5         | 60                         | 160                            |
| 373  | 29,4         | 54                         | 900                            |

Дослідження впливу температури другої стадії на вихід та властивості коолігомерів проводили при незмінних умовах першої стадії (523K, 3 год.), при використанні на другій стадії AlCl<sub>3</sub> в кількості 0,5 % мас.

Отримані результати (табл. 8) свідчать, що підвищення температури від 293 до 353K призводить до збільшення виходу НПС. Бромне число коолігомерів при зростанні температури зменшується. При зростанні температури до 353 K показник кольору продукту збільшується незначно, а подальше підвищення температури призводить до різкого погіршення кольору. Виходячи з отриманих результатів, встановлено, що оптимальна температура другої стадії – 353 K.

Із збільшенням тривалості каталітичної стадії від 0,5 до 1 год. вихід коолігомерів суттєво зростає, а подальше збільшення тривалості впливає на вихід незначно. Бромне

Таблиця 9

Залежність виходу, бромного числа та колірності НПС від тривалості II стадії (I стадія: T = 532 K, тривалість – 3 год.;  
II стадія: катализатор – AlCl<sub>3</sub>,  
C<sub>кат.</sub> = 0,5 % мас., T = 353 K)

| Час, год. | Вихід НПС, % | БЧ, гBr <sub>2</sub> /100г | Колір, мгI <sub>2</sub> /100мл |
|-----------|--------------|----------------------------|--------------------------------|
| 0,5       | 31,5         | 67                         | 130                            |
| 1,0       | 38,5         | 60                         | 160                            |
| 2,0       | 39,0         | 54                         | 300                            |

число НПС зі збільшенням тривалості реакції знижується. Збільшення тривалості також призводить до погіршення кольору продукту, проте в інтервалі від 0,5 до 1,0 год. це погіршення незначне (табл. 9). Отже, оптимальною тривалістю каталітичної стадії є 1 год.

Встановлено, що при підвищенні температури першої стадії на 50 К вихід продукту суттєво зростає, причому цей ефект спостерігається при різній тривалості процесу (1-3 год.) (табл. 10).

Таблиця 10

Залежність виходу та властивостей НПС від температури і тривалості I стадії (II стадія: каталізатор -  $\text{AlCl}_3$  ( $C_{\text{кат.}} = 0,5 \%$  мас.),  $T = 353 \text{ K}$ , тривалість – 1 год.)

| Найменування показників            | T, K          |      |      |      |      |      |
|------------------------------------|---------------|------|------|------|------|------|
|                                    | 523           |      |      | 573  |      |      |
|                                    | $\tau$ , год. |      |      |      |      |      |
|                                    | 1             | 2    | 3    | 1    | 2    | 3    |
| Вихід НПС, %                       | 30,3          | 30,5 | 38,5 | 46,7 | 56,2 | 61,8 |
| БЧ, $\text{gBr}_2/100\text{g}$     | 66            | 66   | 60   | 62   | 63   | 67   |
| Колір, $\text{mgI}_2/100\text{мл}$ | 350           | 160  | 130  | 600  | 400  | 200  |

Бромне число НПС при цьому є високим і змінюється в достатньо вузьких межах (60-66 г  $\text{Br}_2/100$  г). При температурі 523 К бромне число продукту зі збільшенням тривалості зменшується, тоді як при температурі 573К – навпаки, зростає. Температура розм'якшення коолігомерів підвищується при підвищенні температури термічної стадії і дещо знижується при збільшенні її тривалості. Показник кольору НПС при збільшенні тривалості першої стадії знижується, як при 523 К, так і при 573 К. Отже, оптимальними умовами I стадії є: температура 573 К і тривалість 2 год.

Для покращення показника кольору НПС, як дезактивууючий агент, було використано оксид пропілену. Встановлено, що дезактивація каталізатора оксидом пропілену дозволяє знизити колірність продукту від 400 до 100  $\text{mgI}_2/100\text{мл}$ . Бромне число НПС при цьому залишається практично незмінним, а їх молекулярна маса і температура розм'якшення знижуються незначно. Окрім суттєвого зниження кольору дезактивація збільшує вихід продукту.

Встановлено оптимальні умови двостадійного процесу: I стадія (термічна):  $T = 573\text{K}$ , тривалість - 2 години; II стадія (каталітична): каталізатор -  $\text{AlCl}_3$ ,  $C_{\text{кат.}} = 0,5 \%$  мас., температура – 353 К, тривалість - 1 година. Оптимальні умови дезактивації каталізатора пропілен оксидом: мольне співвідношення  $\text{AlCl}_3$ :пропілен оксид = 1:5, температура – 353 К, тривалість – 0,5 год. За цих умов отримується коолігомерний продукт із виходом 64,4 % мас., що характеризується колірністю 100  $\text{mgI}_2/100\text{мл}$ , молекулярною масою 550, температурою розм'якшення 358 К та бромним числом 61  $\text{gBr}_2/100\text{г}$ .

У шостому розділі розглянуто шляхи можливого застосування отриманих НПС. Для ізоляції трубопроводів в природніх умовах найпоширенішими є бітумно-мастикові покриття. Недоліками бітумних покриттів є підвищена температура експлуатації, недостатня теплостійкість, атмосферостійкість і біостійкість, які усуваються введенням мінеральних і полімерних наповнювачів, пластифікаторів і спеціальних домішок, якими можуть бути НПС. До недоліків полімербітумних композицій можна віднести їхню високу вартість, зменшення якої досягається за рахунок використання полімерних модифікаторів, одержаних з дешевої сировини.

Створені композиції на основі коолігомерів, синтезованих за оптимальних умов процесу ( табл. 11), – як модифікаторів – та бітуму ізоляційного БНИ-IV-3.

Таблиця 11

Умови синтезу, вихід та фізико-хімічні показники НПС, які використовували для модифікації нафтополімербітумних композицій

| Умови одержання та характеристики коолігомерів | № бітумної композиції |                                  |  |
|--|-----------------------|----------------------------------|--|
|  | I                     | II                               | III                                    |
| Сировина, з якої одержана НПС/ співвідношення  | ВСП                   | Фракція C <sub>9</sub> /ВСП80/20 | Фракція C <sub>9</sub> /скипидар 80/20 |
| Температура процесу, К                         | 353                   | 373                              | 353                                    |
| Тривалість процесу, год.                       | 1                     | 3,5                              | 3,0                                    |
| Каталізатор                                    | АХ                    | АХ                               | КК                                     |
| Конц. каталізатора, % мас.                     | 1,0                   | 2,5                              | 3,0                                    |
| Вихід НПС, % мас.                              | 61,3                  | 58,8                             | 41,1                                   |
| БЧ НПС, г Br <sub>2</sub> / 100 г              | 47                    | 23                               | 21                                     |
| Молекулярна маса НПС                           | 776                   | 801                              | 1124                                   |
| Температура розм'якшення, К                    | 365                   | 379                              | 364                                    |

Кількості модифікуючого додатку - 10% мас. Встановлено, що в результаті модифікації у всіх зразках зросла температура розм'якшення та дуктильність (табл.12).

Таблиця 12

Основні характеристики нафтополімербітумних композицій на основі бітуму БНИ-IV-3, модифікованого нафтополімерними смолами.

| № п/п | Композиція | Вміст модифікатора, % мас. | T <sub>розм.</sub> , К | Дуктильність, см | Пенетрація, мм |
|-------|------------|----------------------------|------------------------|------------------|----------------|
| 1.    | БНИ-VI-3   | 0                          | 338                    | 4,0              | 35             |
| 2.    | I          | 10                         | 344                    | 6,2              | 22             |
| 3.    | II         | 10                         | 349                    | 8,8              | 21             |
| 4.    | III        | 10                         | 345                    | 7,0              | 35             |

З'ясовано, що модифікація бітуму нафтополімерними смолами підвищує температуру розм'якшення кінцевих композицій у порівнянні з немодифікованим бітумом (табл. 12).

Результати визначень міцності адгезійних з'єднань показали, що в усіх зразках нафтополімербітумних композицій підвищилися показники адгезії нафтобітумних композицій до заґрунтованої сталі ( в 1,8 -2,2 рази), клейового з'єднання при зсуві сталевих пластин (в 1,1 -1,5 рази) та зріс показник адгезії полімерних стрічок до сталі з нанесеним шаром нафтобітумного композиту (в 1,8 -2,3 рази), у порівнянні із базовим немодифікованим бітумом. Оптимальною із досліджуваних композицій є композиція I. Проведено випробування нафтобітумної композиції I на мікробіологічну стійкість у присутності сульфатредуючих бактерій *Desulfovibrio desulfuricans*, що викликають корозію нафтобітумних покриттів в природніх умовах.



Адгезія до сталі базового зразка нафтобітумного покриття після випробування знизилась на 26 %, тоді як адгезійні властивості композиції I в цих же умовах знизилась лише на 0,4 %. Для базового зразка, у порівнянні з вихідним, адгезія при зсуві сталевих пластин знизилась на 15,4 %, а для композиції I – лише на 1,4 %.

Отже, за результатами експериментальних досліджень було встановлено, що при модифікації нафтових бітумів синтезованими смолами покращуються експлуатаційні властивості, збільшується стійкість у водному та агресивних середовищах (рис. 10), покращуються адгезійні властивості та зростає біостійкість ізоляційного покриття.

За результатами експериментальних досліджень розроблено принципову технологічну схему процесу одержання темних нафтополімерних смол з важкої смоли піролізу у присутності хлориду алюмінію періодичним способом (рис. 11).

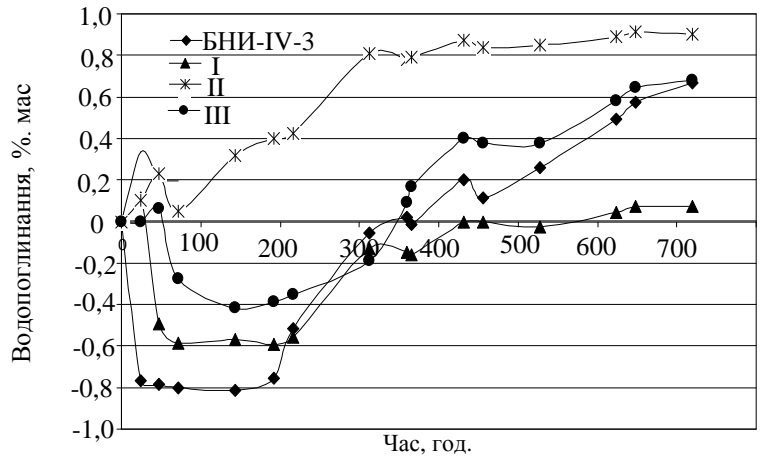


Рис. 10. Залежність процесу водопоглинання нафтобітумних композицій у 10% розчині  $\text{CH}_3\text{COOH}$

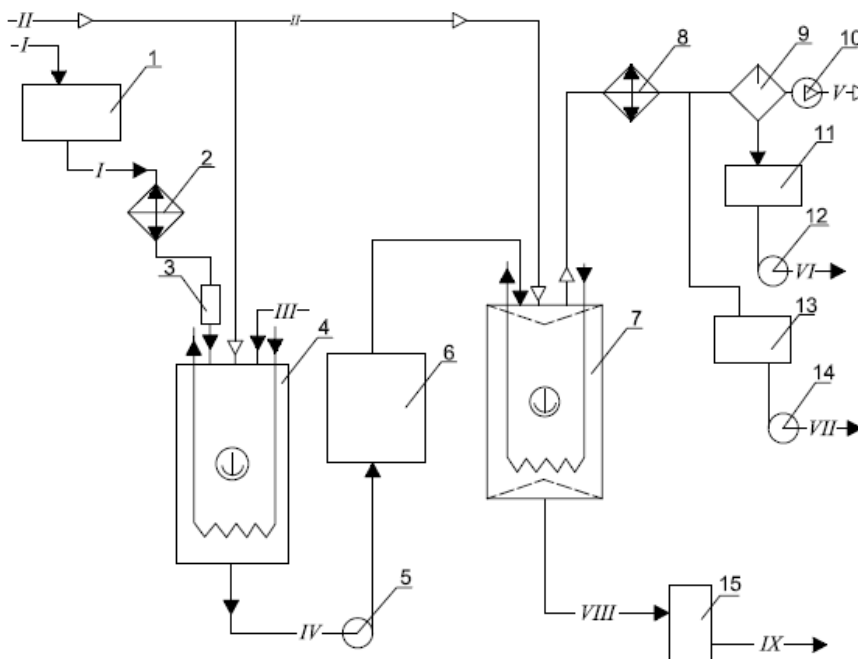


Рис. 11. Принципова технологічна схема періодичного процесу виробництва коолігомерних ТНПС

*Потоки:* I – фракція ВСП; II – азот; III – алюміній хлорид; IV – коолігомеризат; V – несконденсовані гази; VI – вакуумний дистилят; VII – атмосферний дистилят; VIII – розплав коолігомеру; IX – гранульований коолігомер.

*Апарати:* 1, 6, 11, 13 – ємності, 2 – теплообмінник, 3 – мірник, 4 – реактор, 5, 12, 14 – насоси, 7 – апарат для дистиляції, 8 – холодильник-конденсатор, 9 – сепаратор, 10 – вакуум-насос, 15 – гранулятор.

## ВИСНОВКИ

1. Одержано нові наукові та експериментальні результати, що дозволили розв'язати конкретну прикладну задачу – створити основи технології каталітичної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів важкої смоли піролізу, фракції С<sub>9</sub> РПП та вирішити завдання кваліфікованого використання побічних продуктів піролізу.

2. Встановлено основні закономірності процесу каталітичної коолігомеризації важкої смоли піролізу в присутності каталізаторів різної природи. Встановлено оптимальні умови процесу: каталізатор – хлорид алюмінію, температура – 353 К, тривалість – 1 год., концентрація каталізатора – 1 % мас. При цьому одержуються НПС з виходом 61,3 % мас. та наступними характеристиками: бромне число 47 г Br<sub>2</sub>/100 г, молекулярна маса 459, температура розм'якшення 355 К, що повністю відповідають ТУ 2451-005-60928760-09.

3. Встановлено особливості каталітичної коолігомеризації компонентів фракції С<sub>9</sub> РПП та важкої смоли піролізу. З'ясовано вплив складу сировини, температури, тривалості процесу, природи і концентрації каталізатора на вихід та фізико-хімічні властивості НПС. Встановлено оптимальні умови процесу: співвідношення фракція С<sub>9</sub>/ВСП – 80/20, температура – 373К, тривалість – 3,5 год., каталізатор – хлорид алюмінію, концентрація каталізатора – 2,5 % мас. За даних умов отримується НПС із виходом 58,8 % мас. та наступними характеристиками: бромне число – 23 г Br<sub>2</sub>/100 г, молекулярна маса – 801, температура розм'якшення – 379 К.

4. Встановлено основні закономірності процесу каталітичної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції С<sub>9</sub> та терпенів скипидару. Ароматично-терпенова смола, одержана за оптимальних умов (співвідношення скипидар/фракція С<sub>9</sub> = 10/90, температура – 353 К, тривалість – 3,0 год., каталізатор - AlCl<sub>3</sub>/EA/КС-комплекс, концентрація каталізатора – 3% мас.) характеризується високою молекулярною масою 1124, виходом 41,1 %, мас., температурою розм'якшення - 364 К, бромним числом - 21 г Br<sub>2</sub>/ 100 г.

5. З'ясовано вплив співвідношення основних смолоутворюючих компонентів фракції С<sub>9</sub> – стирену та дициклопентадієну – на вихід та властивості коолігомерів. Встановлено, що у присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса зростання вмісту ДЦПД у реакційній суміші призводить до підвищення ненасиченості та температури розм'якшення коолігомерів, а збільшення вмісту стирену призводить до покращення кольору та зниження індексу полідисперсності.

6. Встановлено, що двостадійна коолігомеризація фракції С<sub>9</sub> дозволяє отримувати продукт із високим виходом та хорошими фізико-хімічними властивостями. У порівнянні з термічним способом досягнуто вищого виходу НПС при одночасному зменшенні сумарної тривалості процесу. Вказана технологія дозволяє отримати світлі коолігомери, порівняно з каталітичним способом. При цьому вдалося у 5 разів знизити питому витрату каталізатора при незмінній сумарній тривалості процесу. Встановлено оптимальні умови двостадійного процесу: I стадія (термічна): Т – 573К, тривалість - 2 години; II стадія (каталітична): каталізатор – AlCl<sub>3</sub>, С<sub>кат.</sub> – 0,5%мас., температура – 353 К, тривалість – 1 година.

7. Встановлено, що застосування пропілен оксиду для дезактивації каталізатора сприяє покращенню кольору та підвищенню виходу коолігомерів. Оптимальні умови дезактивації каталізатора пропілен оксидом: мольне співвідношення

$\text{AlCl}_3$ :пропілен оксид = 1:5, температура – 353 К, тривалість – 0,5 год. За вказаних умов отримується НПС із виходом 64,4% мас., кольором 100 мг  $\text{I}_2$ / 100мл, молекулярною масою 550, температурою розм'якшення 358 К. Дана НПС відповідає вимогам ТУ У 6-05743160.020-99 на смолу нафтополімерну для лакофарбової промисловості.

7. Методами ІЧ-,  $^1\text{H}$ -ЯМР спектроскопії та гель-проникної хроматографії встановлена структура синтезованих НПС.

9. Запропоновано принципову технологічну схему періодичного процесу одержання темних нафтополімерних смол з важкої смоли піролізу. Розраховано матеріальний баланс виробництва.

10. Рекомендовано шляхи практичного застосування одержаних продуктів, зокрема як модифікаторів ізоляційних нафтових бітумів. Встановлено, що при модифікації нафтових бітумів синтезованими ТНПС покращуються адгезійні властивості, зростає біостійкість ізоляційного покриття.

### **СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:**

1. Gnativ Z. Catalytic cooligomerization of styrene and dicyclopentadiene: yield and properties dependence on reaction mixture composition / Zoriana Gnativ, Irena Nykulyshyn, Zorian Pikh, Taras Voronchak, Anna Rypka // Chemistry and Chemical Technology. – Vol.8. – No.2. – 2014. – P. 165-170. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*
2. Gnativ Z. Study of aromatic and terpene hydrocarbons catalytic cooligomerization regularities / Zoriana Gnativ, Anna Rypka, Irena Nykulyshyn, Taras Voronchak, Zorian Pikh // Chemistry and Chemical Technology. – Vol.8. – No.4. – 2014. – P. 401-410. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*
3. Gnativ Z.Ya. Regularities of cooligomerization of  $\text{C}_9$  fraction and heavy pyrolysis tar monomers / Z. Ya. Gnativ, I. Ye. Nykulyshyn, T. O. Voronchak, G.M. Rypka // Proceedings of National Aviation University. – 2014. – №4(61) – P. 162-169. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*
4. Гнатів З.Я. Одержання темних нафтополімерних смол каталітичною співполімеризацією важкої смоли піролізу з фракцією  $\text{C}_9$  продуктів піролізу дизельного палива. / З.Я. Гнатів, І.Є. Никулишин, З.Г. Піх, А.М. Рипка, Т.О. Ворончак // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – 2012. – №68 – С. 176-179. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*
5. Гнатів З.Я. Коолігомеризація ароматично-терпенових вуглеводнів у присутності каталізаторів різної природи / З.Я. Гнатів, Т.О. Ворончак, Г.М. Рипка, І.Є. Никулишин, З.Г. Піх // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. – 2014. – № 787. – С. 140-145. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*
6. Gnativ Zoriana. Production of cooligomers from  $\text{C}_9$  fraction by two-stage thermal-catalytic method / Zoriana Gnativ, Anna Rypka, Irena Nykulyshyn, Taras Voronchak, Zorian Pikh // Катализ и нефтехимия. – 2014. – № 23. – P. 139–143. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

7. Никулишин І. Використання важкої смоли піролізу в полімеризаційних процесах / І. Никулишин, З. Піх, З. Гнатів, Ю. Хлібишин, Г. Рипка // Екологічний форум «Поводження з відходами. Цивілізаційні виклики»: Тези доп. – Львів, 2012 – С.21-25. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*
8. Гнатів З. Екологічні проблеми використання важкої смоли піролізу / З. Гнатів, Г.Рипка, І. Никулишин, З. Піх // Екологічний форум «Поводження з відходами. Цивілізаційні виклики»: Тези доп. – Львів, 2013 – С. 37 – 40. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*
9. Gnativ Z. Catalytic Cooligomerization of Terpenic and Aromatic Hydrocarbons / Zoriana Gnativ, Irena Nykulyshyn, Anna Rypka // International Academic Conference of Young Scientists «Chemistry and Chemical Technology 2013»: Тези доп. – Львів, 2013 – Р.188-189. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*
10. Гнатів З.Я. Катіонна коолігомеризація основних мономерів фракції С<sub>9</sub> рідких продуктів піролізу вуглеводневої сировини / З. Гнатів, І. Никулишин, А. Рипка, Т. Ворончак // VII Науково-технічна конференція "Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості": Тези доп.– Львів, 2014.– С. 169. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*
11. Гнатів З.Я. Каталітична коолігомеризація ароматично-терпенових мономерів фракцій рідких продуктів піролізу / З. Гнатів, Т. Ворончак, А. Рипка, І. Никулишин, В. Яримович // VII Науково-технічна конференція "Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості": Тези доп.– Львів, 2014.– С. 170. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*
12. Никулишин І.Є. Одержання гідроізоляційних покриттів на основі нафтових ізоляційних бітумів, модифікованих нафтополімерними смолами / І.Є. Никулишин, Г.М. Рипка, З.Я. Гнатів // Міжнародна науково-практична конференція «Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте '2014»: Тези доп. – Іваново, 2014 – С. 55-57. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

### АНОТАЦІЯ

**Гнатів З.Я. Технологія одержання коолігомерів з рідких продуктів піролізу вуглеводнів в присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса.** – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу. – Національний університет «Львівська політехніка», Львів, 2015.

Дисертація присвячена розробці основ технології одержання нафтополімерних смол із рідких продуктів піролізу каталітичною коолігомеризацією ненасичених вуглеводнів сировини.

Досліджено отримання темних нафтополімерних смол з важкої смоли піролізу в присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса. Вивчено процес сумісної коолігомеризації важкої смоли піролізу та фракції С<sub>9</sub>, каталітичної коолігомеризації терпенів скипидару та ненасичених вуглеводнів фракції С<sub>9</sub>. Встановлено вплив

основних факторів на вихід та фізико-хімічні властивості коолігомерів, встановлено оптимальні умови їх отримання.

Досліджено процес гомо- та коолігомеризації основних смолоутворюючих компонентів фракції С<sub>9</sub> – стирену та дициклопентадієну – в присутності гомогенних каталізаторів. Показано, що вихід та властивості коолігомерів залежать як від складу сировини, так і від каталізатора, що використовується.

Встановлено можливість використання отриманих нафтополімерних смол як модифікаторів ізоляційних бітумів.

Запропоновано принципів технологічні схеми одержання нафтополімерних смол каталітичною коолігомеризацією важкої смоли піролізу та двостадійного процесу коолігомеризації фракції С<sub>9</sub>.

**Ключові слова:** важка смола піролізу, фракція С<sub>9</sub>, коолігомери, нафтополімерні смоли, скипидар, каталізатори Фриделя-Крафтса.

### АННОТАЦІЯ

**Гнатив З.Я. Технология получения коолигомеров из жидких продуктов пиролиза углеводородов в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса.** - На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 - технология продуктов органического синтеза. - Национальный университет «Львовская политехника», Львов, 2015.

Диссертация посвящена разработке основ технологии получения нефтеполимерных смол из жидких продуктов пиролиза каталитической коолигомеризацией в присутствии катализаторов кислотного типа.

Исследован способ получения темных нефтеполимерных смол из тяжелой смолы пиролиза в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса. Установлены оптимальные условия процесса и получен продукт с выходом 61,3% и следующими характеристиками: бромное число 47 гBr<sub>2</sub> / 100 г, молекулярная масса 459 и температура размягчения 355 К.

Изучен процесс совместной коолигомеризации тяжелой смолы пиролиза и фракции С<sub>9</sub>, а также скипидара и фракции С<sub>9</sub>. Установлены оптимальное соотношение компонентов, влияние основных факторов на выход и физико-химические свойства коолигомеров, установлены оптимальные условия их получения.

Исследован процесс гомо - и коолигомеризации основных смолообразующих компонентов фракции С<sub>9</sub> – стирола и дициклопентадиена – в присутствии гомогенных катализаторов Фриделя-Крафтса. Изменение соотношения стирол / ДЦПД позволяет в широких пределах регулировать свойства коолигомеров и делает возможным достижение желаемых свойств продукта. Так, чтобы получить нефтеполимерные смолы с высокой температурой размягчения, необходимо увеличить содержание ДЦПД. Для получения коолигомеров с низким показателем цвета, целесообразно повысить содержание стирола. При необходимости получения продукта с высокой ненасыщенностью, с целью дальнейшей модификации, необходимо увеличить количество ДЦПД в реакционной смеси.

Предложена двухстадийная технология получения НПС из фракции С<sub>9</sub>, предусматривающая проведение первой стадии термическим способом, а второй –

каталитическим. Предложенная технология позволяет получать продукт с высоким выходом и хорошими свойствами. По сравнению с термическим способом достигнут более высокий выход НПС и снижена общая продолжительность процесса. По сравнению с каталитическим способом данная технология позволяет получать продукт с более светлым цветом, в 5 раз снизить удельный расход катализатора при неизменной общей продолжительности процесса.

Показана возможность применения полученных продуктов как модификаторов нефтяных битумов. Установлено, что в результате модификации битумов синтезированными коолигомерами улучшаются эксплуатационные свойства, увеличивается устойчивость в водной и агрессивных средах, улучшаются адгезионные свойства, возрастает биостойкость изоляционного покрытия.

Предложены принципиальные технологические схемы получения нефтеполимерных смол каталитической коолигомеризацией тяжелой смолы пиролиза, и двухстадийного процесса коолигомеризации фракции C<sub>9</sub>.

**Ключевые слова:** тяжелая смола пиролиза, фракция C<sub>9</sub>, коолигомеры, нефтеполимерные смолы, скипидар, катализаторы Фриделя-Крафтса.

## SUMMARY

**Gnativ Z.Ya. Technology of cooligomers production from liquid products of hydrocarbons pyrolysis with Friedel-Krafts catalysts.** – Manuscript.

Thesis for PhD degree (technical sciences) in speciality 05.17.04 – Technology of organic synthesis products. – Lviv Polytechnic National University, Lviv, 2015.

The thesis is dedicated to the development of technology basis of hydrocarbon resins production from liquid pyrolysis products by catalytic cooligomerization with acid type catalysts.

Dark hydrocarbon resins production from heavy pyrolysis tar with Friedel-Krafts catalysts has been investigated. Simultaneous cooligomerization of heavy pyrolysis tar and C<sub>9</sub> fraction, as well as turpentine and C<sub>9</sub> fraction have been studied. The effect of main factors on yield and physicochemical properties of the cooligomers have been ascertained, and the optimum conditions of the cooligomers production have been determined.

Oligomerization and cooligomerization of the main polymerizable components of C<sub>9</sub> fraction – styrene and dicyclopentadiene with homogeneous catalysts have been studied. It was demonstrated that the cooligomers yield and properties depend on both the feedstock composition and the catalyst type.

It was proven that obtained hydrocarbon resins can be used as insulating bitumen modifier.

Basic process schemes of hydrocarbon resins production by heavy pyrolysis tar catalytic cooligomerization, as well as two-stage C<sub>9</sub> fraction cooligomerization have been suggested.

**Key words:** heavy pyrolysis tar, C<sub>9</sub> fraction, cooligomers, hydrocarbon resins, turpentine, Friedel-Krafts catalysts.