

**Выводы.** Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что процесс паровой конверсии углеводородов  $C_3-C_4$  по технологии аэрозольного нанокатализа является практически осуществимым и перспективным.

Показан ряд преимуществ предлагаемой технологии над существующими, что уже на данном этапе исследований позволяет значительно снизить капитальные затраты при промышленной реализации процесса. Эффективная механоактивация катализатора, его измельчение и предотвращения коагуляции осуществляется в активаторе согласно принципов аэрозольного нанокатализа. Получаемый конвертируемый газ предлагается направлять на синтез аммиака или на процессы гидрирования.

**Список литературы:** 1. *Караваев М. М. и др.* Технология синтетического метанола. – М.: Химия, 1984. – 240 с. 2. Гетерогенный катализ на пористой структуре и в аэрозоле / *М. А. Гликин, Д. А. Кутакова, Е. М. Принь (и др.)* // Катализ и нефтехимия. – 2000. – № 5 - 6. 3. *Анохин В. Н., Дерюжкина В. И., Перегудов В. А., Меньшов В. Н.,* - В кн.: Научные основы каталитической конверсии углеводородов. К., 1977, с. 63-83.

*Надійшла до редколегії 20.12.2012*

УДК 661.715.1 : 542.927

**Применение технологии аэрозольного нанокатализа к процессу паровой конверсии углеводородов  $C_3-C_4$**  / *Гликин М. А., Кудрявцев С. А., Махмод С. М.* // Вісник НТУ «ХП». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХП», – 2012. - № 68 (974). – С. 173-176. – Бібліогр.: 3 назв.

Розглянуто можливість проведення парової конверсії вуглеводнів (пропан та бутан) аерозольним нанокатализом AnC. Наведені дані експериментальних досліджень та порівняння техніко-економічних показників промислових технологій та процесу, що розробляється.

**Ключові слова:** конверсія, аерозольний нанокатализ, технологія.

The considered possibility for conducting of steam conversion of hydrocarbons ( propane & butane).by using of aerosol nanocatalysis AnC. The given results of the experimental researches and a comparison of the technical economic indicators of the exciting technology and of the developed process.

**Keywords:** conversion, aerosol nanocatalysis, technology.

УДК 678:67.08:544.4

**З. Я. ГНАТІВ**, аспірант, НУ «Львівська політехніка»;

**І. Є. НИКУЛИШИН**, канд. техн. наук, доц., НУ «Львівська політехніка»;

**З. Г. ПІХ**, д-р хім. наук, проф., зав.каф., НУ «Львівська політехніка»;

**А. М. РИПКА**, канд. техн. наук, н. с. , НУ «Львівська політехніка»;

**Т. О. ВОРОНЧАК**, аспірант, НУ «Львівська політехніка»

### **ОДЕРЖАННЯ ТЕМНИХ НАФТОПОЛІМЕРНИХ СМОЛ КАТАЛІТИЧНОЮ СПІВПОЛІМЕРИЗАЦІЄЮ ВАЖКОЇ СМОЛИ ПІРОЛІЗУ З ФРАКЦІЄЮ $C_9$ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА**

Досліджено процес каталітичної співполімеризації важкої смоли піролізу з фракцією  $C_9$  продуктів піролізу дизельного палива з отриманням темних нафтополімерних смол (ТНПС). Отримано залежності властивостей ТНПС від умов проведення реакції, встановлено оптимальні умови процесу.

**Ключові слова:** важка смола піролізу,  $C_9$  фракція, каталітична співполімеризація.

#### **Вступ**

При піролізі низькооктанових бензинів і дизельного палива з метою отримання етилену і пропілену на виробництвах в значній кількості утворюється важка смола піролізу (ВСП), що на сьогодні не знаходить кваліфікованого застосування. [1] Важка смола піролізу характеризується складним хімічним складом, наявністю великої кількості високо- і близькокиплячих конденсованих ароматичних вуглеводнів з алкільними замісниками, термічно нестійких олігомерів ароматичного характеру; це суміш

© З. Я. ГНАТІВ, І. Є. НИКУЛИШИН, З. Г. ПІХ, А. М. РИПКА, Т. О. ВОРОНЧАК, 2012

сконденсованих алкіл- і алкенілароматичних вуглеводнів з двома і більше циклами, олігомерів алкенілароматичних вуглеводнів, асфальтенів та інших високомолекулярних сполук. [2]

На жаль, на сьогодні не існує технології, яка б дозволила повною мірою використовувати всі цінні складові ВСП, тоді як процеси виробництва нафтополімерних смол (НПС) на основі реакціоздатних ненасичених вуглеводнів піроконденсату і легкої смоли піролізу реалізовані в промисловості. Це пояснюється доступністю сировини і низькими експлуатаційними витратами, можливістю широкого використання нафтополімерних смол у лакофарбовій, паперовій, шинній, гумовій та інших областях промисловості [2]. Як каталізатори катіонної полімеризації застосовують різні речовини, що володіють електроноакцепторними властивостями (кислоти Люїса).

Найчастіше в практиці синтезу нафтополімерних смол використовують  $AlCl_3$  і каталітичні комплекси на його основі. Хлорид алюмінію характеризується наступними перевагами, в порівнянні з іншими каталізаторами процесу полімеризації [2]: він доступний і має невисоку вартість, забезпечує високий вихід цільових продуктів і швидкість полімеризації, дозволяє використовувати в якості вихідної сировини продукти піролізу з широкими межами кипіння і одержувати смоли з високою температурою плавлення.

Однак сухий хлорид алюмінію важко дозувати і не можна застосовувати в неперервному процесі. Крім того, безводний хлорид алюмінію, взаємодіючи з вологою повітря, легко гідролізує, в результаті чого знижується його каталітична активність. В процесі гідролізу відбувається також виділення газоподібного хлороводню, що викликає підвищену корозію апаратури і погіршує умови праці [3]. Набагато зручніше використовувати хлорид алюмінію у вигляді рідких комплексів з ароматичними вуглеводнями [4]. Такі комплекси легше зберігати і дозувати, крім того, вони легко утворюють емульсії з реакційною сумішшю, що робить їх активнішими у порівнянні з хлоридом алюмінію.

#### **Мета роботи.**

Дослідити можливість отримання темних нафтополімерних смол (ТНПС) шляхом співполімеризації важкої смоли піролізу із фракцією  $C_9$  продуктів піролізу дизельного палива, а також дослідження властивостей отриманих ТНПС.

#### **Методика експериментів.**

Співполімеризацію ВСП з фракцією  $C_9$  рідких продуктів піролізу дизельного палива здійснювали в тригорлій колбі, оснащений мішалкою і холодильником. Колбу поміщали в термостат, нагрітий до температури процесу. Олігомеризацію здійснювали при температурі  $100^\circ C$  впродовж 0,5- 3,5 год за постійного інтенсивного перемішування. Досліджувана концентрація  $AlCl_3$  у каталітичному комплексі (у перерахунку на вихідну сировину) - в межах від 0 і до 3.0 % мас. Величина співвідношення компонентів ВСП : фр.  $C_9$  = 20 : 80 % мас.

Олігомеризат послідовно піддавали атмосферній та вакуумній дистиляції до одержання в залишку темної нафтополімерної смоли.

Ненасиченість (бромне число (БЧ) ТНПС) визначали за стандартною методикою. Температуру розм'якшення (Т розм.) визначали методом кільця і кулі (ГОСТ 10506-73). Середню молярну масу (СММ) ТНПС визначали криоскопічним методом у бензолі.

#### **Обговорення результатів.**

Досліджено процес співполімеризації ВСП з реакційно здатними ненасиченими мономерами фракції  $C_9$  з використанням гомогенного каталітичного комплексу на основі  $AlCl_3$ . Співвідношення компонентів каталітичного комплексу:  $AlCl_3$ :ЕА:КС = 1 : 0,5 : 2 (де ЕА – етилацетат, КС – ксилол). Вибір даного комплексу, посеред інших можливих [4],

зумовлений тим, що даний каталітичний комплекс виявився найефективнішим у процесі олігомеризації ненасичених мономерів фракції С<sub>9</sub> [ 5].

Таблиця 1 - Залежність виходу і фізико-хімічних характеристик ТНПС від концентрації каталітичного комплексу AlCl<sub>3</sub>/EA/КС

Концентрація каталіт. комплексу (в перерахунку на AlCl <sub>3</sub> ), С <sub>к</sub> , % мас.	Бромне число вихідної сировини, г Br <sub>2</sub> /100 г	Бромне число олігомеризату, г Br <sub>2</sub> /100 г	Вихід ТНПС, % мас.	Бромне число ТНПС, г Br <sub>2</sub> / 100 г	Температура розм'якшення ТНПС	Молекулярна маса ТНПС
3	64,4	70,3	32,54	60,0	97	756
2	64,4	62,7	35,28	49,7	74	940
1,5	64,4	63,7	33,22	57,5	72	697
1	64,4	52,3	46,31	50,6	92	657
0,5	64,4	42,3	22,79	44,6	74	803
0	64,4	41,1	25,28	54,4	68	665

Примітка: Тривалість процесу 3,5 год., температура - 100 °С.

Досліджено залежність виходу та фізико-хімічних характеристик ТНПС від концентрації каталітичного комплексу (С<sub>к</sub>) в реакційній системі (тривалість процесу 3,5 год., температура - 100 °С). Одержані результати представлені в таблиці 1. При співполімеризації ВСП з мономерами фракції С<sub>9</sub> отримані нафтополімерні смоли з наступними характеристиками: вихід - від 22,79 до 46,31 % мас.; бромне число ТНПС - 55,81 -75,1 г Br<sub>2</sub>/100 г ; температура розм'якшення - 68 -97 °С , молекулярна маса - 665 - 940. Максимального виходу ТНПС (46,31% мас.) досягають при використанні С<sub>к</sub> = 1,0 %мас. Тому подальші дослідження здійснювали при вказаній концентрації каталітичного комплексу в реакційній системі.

Таблиця 2 - Залежність виходу і фізико-хімічних характеристик ТНПС від тривалості процесу

Тривалість процесу, год.	Бромне число вихідної сировини, г Br <sub>2</sub> /100 г	Бромне число олігомеризату, г Br <sub>2</sub> /100 г	Вихід ТНПС, % мас.	Бромне число ТНПС, г Br <sub>2</sub> /100 г	Температура розм'якшення ТНПС, °С	Густина олігомеризату, кг/м <sup>3</sup>	Молекулярна маса ТНПС
3,5	64,4	52,3	46,31	50,6	92	978	657
2,5	64,4	74,5	23,94	54,6	97	977	704
2	64,4	66,6	28,56	58,8	83	976	665
1,5	64,4	51,2	23,12	56,8	84	976	613
0,5	64,4	56,3	23,49	56,3	118	972	801

Примітка: Концентрація каталітичного комплексу С<sub>к</sub> = 1,0 % мас. ( в перерахунку на AlCl<sub>3</sub>), температура - 100°С.

Результати вивчення залежності фізико-хімічних показників (виходу, бромного числа, молекулярної маси і температури розм'якшення) ТНПС та густини олігомеризату від тривалості процесу подані в таблиці 2. Очевидно, що при скороченні тривалості процесу від 3,5 до 0,5 год. вихід цільового продукту зменшився від 46,31 до 23,49 % мас. , при цьому зростає температура розм'якшення ТНПС (від 92 до 118 °С) і їх молекулярна маса (від 657 до 801 в.о.), відповідно.

**Висновки.** Таким чином, у статті представлені можливі шляхи екологічно доцільного використання важкої смоли піролізу, яка є відходом процесу піролізу низькооктанових бензинів і дизельного палива, і отримання на її основі технічно-цінних продуктів (ТНПС). Встановлено, що синтезовані в процесі каталітичної співполімеризації мономерів ВСП і

фракції С<sub>9</sub> темні нафтополімерні смоли характеризуються високою ненасиченістю (величиною бромного числа), що дозволяє здійснювати подальшу модифікацію ТНПС з метою одержання нафтополімерних смол з функційними групами.

**Список літератури:** 1. *Кукс И. В., Дошлов О. И., Лубинский М. И., Дошлов И. О., Ёлишин Н. А.* Современные тенденции применения тяжелой смолы пиролиза в производстве анодной массы//Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт № 6 Год: 2010 Стр.: 33-36 2. *Думский Ю. В., Но Б. И., Бутов Г. М.* Химия и технология нефтеполимерных смол – М.: Химия, 1999. – 312с. 3. *Naumburg K.* - Rora a Uhlie ,1968, v. 10, N 2, p. 69-73. 4. *Рипка Г. М.* Каталітичні комплекси – каталізатори синтезу нафтополімерних смол // Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, хімічна технологія і застосування. – Львів, 2000. - №414. – С.104-106. 5. *Мокрий Є. М., Дзіняк Б. О., Рипка Г. М.* Застосування каталітичних комплексних систем для одержання нафтополімерних смол з мономерів фракції С<sub>9</sub> // VI науково-практична конференція «Нафта і газ України-2000». –Івано-Франківськ, 2000. –С.164-165.

*Надійшла до редколегії 20.12.2012*

УДК 678:67.08:544.4

**Одержання темних нафтополімерних смол каталітичною співполімеризацією важкої смоли піролізу з фракцією С<sub>9</sub> продуктів піролізу дизельного палива / Гнатів З. Я., Никулишин І. Є., Піх З. Г., Рипка А. М., Ворончак Т.О. // Вісник НТУ «ХП». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХП», – 2012. - № 68 (974). – С. 176-179. – Бібліогр.: 5 назв.**

Исследован процесс каталитической сополимеризации тяжелой смолы пиролиза с фракцией С<sub>9</sub> продуктов пиролиза дизельного топлива с целью получения темных нефтеполимерных смол (ТНПС). Получены зависимости свойств ТНПС от условий проведения реакции, установлены оптимальные условия процесса.

**Ключевые слова:** тяжелая смола пиролиза, С<sub>9</sub> фракция, каталитическая сополимеризация.

Catalytic copolymerization of heavy pyrolysis pitch with С<sub>9</sub> fraction of diesel fuel pyrolysis to obtain dark petroleum resins (DPS) has been investigated. The dependences of the DPS' properties on the reaction conditions have been determined, and the optimal process conditions have been defined.

**Keywords:** heavy pyrolysis pitch, С<sub>9</sub> fraction, catalytic copolymerization

УДК 71.080.60

**В. П. МЕЖИБРОЦЬКИЙ**, техн. директор ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва», Івано-Франківськ;

**В. Л. СТАРЧЕВСЬКИЙ**, д-р техн. наук, проф., зав. каф., НУ «Львівська політехніка»;

**Л. П. ОЛІЙНИК**, канд. хім. наук, доц., НУ «Львівська політехніка»

### **ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ПОРОШКОВОГО N, N'- ДИТІОДИМОРФОЛІНУ**

Наведено результати отримання порошкоподібного N, N'- дитіодиморфоліну та впливу добавок поверхнево-активних речовин на зниження пилоутворення ДТДМ. В якості адгезійних добавок використовували 50% водні розчини пропінолу, поліетиленгліколів (ПЕГ) із молекулярними масами 200, 300, 400 і 2000, які розпилювались над пастою ДТДМ безпосередньо перед сушінням. Показано залежність концентрації ДТДМ у повітрі від типу і концентрації адгезійної добавки. Встановлено, що всі дослідженні добавки знижують пилоутворення порошкоподібного ДТДМ при їх концентрації 0.1-2.0% по відношенню до ДТДМ, а після їх концентрації 1.5% вміст ДТДМ у повітрі знаходиться нижче ГДК..

**Ключові слова.** N, N'- дитіодиморфолін, адгезія, поверхнево-активні речовини, пилоутворення.

#### **Вступ**

Найбільш широке і багатотонажне використання N-N' – дитіодиморфоліну обумовлене підвищеними характеристиками гумових виробів, одержаних шляхом зшивки каучуків різної природи сіркою N-N' – дитіодиморфоліну [1,2]. Полімерна композиція, яка включає N-N' – дитіодиморфолін, використовується для виготовлення гум, зокрема, ущільнювачів кілець для польових трубопроводів. Застосування N-N' – дитіо-диморфоліну, як