

Гетерогенно-каталітична олігомеризація олефінівмісних фракцій продуктів піролізу вуглеводневої сировини

Т.О. Ворончак, З.Г. Піх, І.Є. Никулишин, Г.М. Рипка

Національний університет "Львівська політехніка",
Україна, 79013 Львів, вул. С. Бандери, 12; тел.: (032) 258-27-58, факс: (032) 258-26-80

Досліджено процес отримання співолігомерів із фракції C₉ рідких продуктів піролізу дизельного палива гетерогенно-каталітичним способом при використанні активованих глинистих матеріалів як каталізаторів. На прикладі олігомеризації суміші, що моделює склад фракції C₉, продемонстровано переваги і недоліки гетерогенно-каталітичної олігомеризації порівняно з іншими існуючими методами синтезу нафтополімерних смол.

Щорічне зростання обсягів виробництва етилену призводить до збільшення кількості побічних рідких продуктів піролізу (РПП), які потребують утилізації. Так, станом на 2010 р. світове виробництво етилену становило приблизно 140 млн т, причому, за прогнозами Chemical Market Associates, до 2014 р. воно зросте до 155 млн т. Практично весь цей обсяг олефіну виробляють піролізом вуглеводневої сировини. При цьому крім етилену, а також пропілену і бутілену, які теж є цільовими продуктами, утворюються побічні РПП, вихід яких залежно від умов процесу коливається в межах 2–13 % у разі використання газоподібної сировини і 22–40 % при піролізі бензину або дизельного палива. Таким чином, станом на 2010 р. у світі виробляли приблизно 45–50 млн т побічних РПП, що потребують утилізації.

Найраціональнішим способом утилізації фракцій РПП є їх олігомеризація з отриманням співолігомерів (нафтополімерних смол), які мають широкий спектр застосування [1]. Ці продукти можна отримувати термічною, ініційованою й каталітичною співолігомеризацією. Кожен з існуючих методів має низку суттєвих недоліків, тому наші дослідження було спрямовано на створення нової технології отримання нафтополімерних смол (НПС), яка базується на гетерогенному каталізі. Використання як каталізаторів так званих твердих кислот дає змогу уникнути багатьох проблем, властивих іншим методам.

Твердими каталізаторами кислотного типу можуть слугувати речовини оксидної природи, причому доцільним є використання не індивідуальних оксидів, а їх сумішей. Саме на поверхні змішаних систем оксидів легше утворюються реакційноздатні заряджені частинки. Так, в алюмосилікатах іон Al³⁺ заміщає Si⁴⁺ в силіційкисневій кристалічній ґратці, і, як наслідок, менший заряд Al³⁺ порівняно з Si⁴⁺ компенсується появою центра Бренстеда H⁺ [2, 3]. Бренстедівські кислотні центри алюмосилікатів є передусім поверхневими гід-

роксильними (найчастіше силанольними) групами [2, 4]. На особливу увагу заслуговують каталізатори природного походження, якими є, зокрема, різноманітні глинисті мінерали. Глини широко зустрічаються в природі, а їхня висока питома поверхня, адсорбційні та іонообмінні властивості зумовили те, що протягом останніх десятиліть їх почали дедалі ширше використовувати в каталізі як тверді кислоти [2, 4]. Найчастіше це глини групи смектиту, їх іменують ще бентонітами. Основним же компонентом (як правило, мас. часткою 80–90 %) більшості бентонітів є монтморилоніт. Решта 10–20% являють собою суміш мінеральних домішок, яка містить кварц, кристобаліт, польовий шпат і різні інші мінерали залежно від геологічного походження. Бентоніти, що мають високий вміст монтморилоніту, є найпоширенішою формою смектитів. Крім того, вони є формою смектитів, яку комерційно видобувають у найбільших масштабах.

Разом з тим, монтморилоніт ((M_x⁺)^{об}[(Si₈)^{тер}(M(III)_{4-x}M(II)_x)^{окт}O₂₀(OH)₄]^{х-}) є найважливішим смектитом, який використовують у каталізі. Висока катіонообмінна ємність і хороша здатність до розбухання дають змогу приготувати різноманітні каталітично активні форми монтморилоніту, наприклад монтморилоніт, який містить катіони H⁺, металокомплекси, фотокаталітично активні катіони тощо [2]. Найчастіше монтморилоніти використовують як кислотні каталізатори типу Бренстеда, що містять протони, або здатні до поляризації катіони (наприклад Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺). Сила кислотних центрів залежить від природи катіонів і спадає в ряду H₃O⁺>Al³⁺>Ca²⁺>Na⁺. Більша сила кислотних центрів загалом веде до вищої каталітичної активності. Силу кислот часто виражають за допомогою функції кислотності Гаммета (H₀). За цим показником кислотність глин співмірна з кислотністю концентрованої сірчаної кислоти. Поверхнева кислотність природних глин із міжшаровими катіонами Na⁺ чи NH₄⁺ становить від +1,5 до -3. Обробка глин

мінеральними кислотами (H_2SO_4 , HCl) знижує функцію Гаммета до значень від -6 до -8, що знаходиться між силою кислотності концентрованих HNO_3 (-5) і H_2SO_4 (-12) [2].

Питанню кислотної активації різноманітних алюмосилікатних матеріалів присвячено дослідження [5–7]. У результаті активації в алюмосилікаті зростає вміст SiO_2 , тоді як вміст Na_2O , CaO , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 зменшується [4, 6, 7]. Крім того, у процесі кислотної обробки іони лужних металів здатні заміщуватись іонами H^+ [2, 5–7]. Разом з тим утворюються додаткові пори, збільшуються загальна пористість й питома поверхня [4, 7, 6], що пояснюється частковим розчиненням таких структуроутворюючих іонів, як Al , Mg , Fe . Крім бентонітів, найбільш застосовувані в каталізі також каолін, бейделіт тощо [4].

Вищеописані матеріали ми використали для приготування катализаторів олігомеризації олефінвмісних фракцій – побічних продуктів нафтохімії.

Механізм гетерогенно-каталітичної катіонної олігомеризації аналогічний механізму гомогеннокаталітичного процесу. Олігомеризація відбувається через стадії зародження, зростання та обриву ланцюга. Відмінність полягає лише в тому, що активні центри Бренстеда, на яких відбувається олігомеризація, є іммобілізованими на поверхні катализатора. Зародження ланцюга відбувається за рахунок протонування подвійного зв'язку мономера атомом гідрогену бренстедівського активного центру з утворенням карбокатиона. Протионом при цьому виступає сама тверда поверхня катализатора. Ріст ланцюга відбувається приєднанням молекул мономера до карбокатиона. Обрив найчастіше відбувається за рахунок відщеплення протона від зростаючого олігомерного ланцюга із регенерацією активного центру катализатора.

Ми дослідили процес гетерогенно-каталітичного отримання співолігомерів із фракції C_9 РПП дизельного палива. Їх олігомеризацію здійснювали в тригорлій колбі, оснащений мішалкою і холодильником при продуванні аргоном. Для всіх катализаторів дотримувались однакових умов. Олігомеризацію проводили за температури 353 К впродовж 3 год при постійному інтенсивному перемішуванні. Ці умови вибрано з огляду на те, що вони є оптимальними для гомогенно-каталітичної олігомеризації фракції C_9 . Масова частка катализатора в реакційній суміші в усіх випадках становила 15 %. Після завершення олігомеризації катализатор відфільтрували під вакуумом. Здійснювали атмосферну й вакуумну відгонку до отримання в залишку кінцевого продукту.

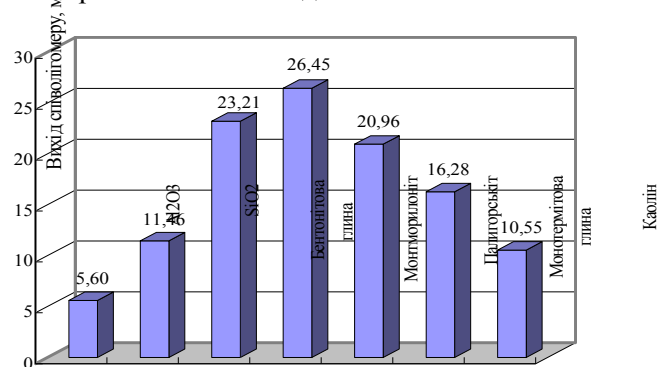
Процес приготування катализаторів полягав в обробці алюмосилікату 13 %-м розчином H_2SO_4 при 373 К протягом 6 год при інтенсивному перемішуванні з подальшим відфільтруванням, промиванням та висушуванням. Усі алюмосилікати активували за однаковою методикою. Винятком був лише монтморилоніт.

Його використовували у вигляді товарного продукту під назвою відбілююча глина “Jeltar 100”, яка виробляється польською фірмою Zakłady chemiczne “Siarkopol”. “Jeltar 100” є чистим монтморилонітом, активованим кислотою. Для порівняння проведено також олігомеризацію в присутності індивідуальних оксидів SiO_2 s Al_2O_3 . Виходи співолігомеру наведено на рисунку.

Найвищих виходів удалось досягти в присутності таких матеріалів, як монтморилоніт, бентонітова глина і палигорськіт (рисунок). Основним активним компонентом бентонітової глини, як зазначено, є мінерал монтморилоніт. Решту становлять домішки, які є відносно малоактивними в процесі олігомеризації. Очевидно, саме тому використання чистого монтморилоніту, активованого кислотою, дає змогу досягти вищого виходу, ніж застосування активованої бентонітової глини. Активовані каолін та монотермітова глина є недостатньо ефективними катализаторами цього процесу. Використання алюмосилікатів без активації за інших рівних умов не дає змоги досягти задовільних виходів. Так, на неактивованій бентонітовій глині вихід становив усього 7,02 %, тобто він більш ніж утричі менший, ніж при використанні активованої глини. Алюмосилікат, який містить менше лужних домішок і складається практично виключно із SiO_2 та Al_2O_3 – каолін, дозволяє досягти виходу 9,72 %, тоді як у присутності активованого каоліну вихід становить 10,55 %. Очевидно, недостатня кислотність і питома поверхня неактивованих алюмосилікатів не дають змоги їм проявити високі каталітичні властивості.

Для отриманих співолігомерів визначали середню молярну масу, бромне число (ненасиченість), колірність, температуру розм'якшення, густину.

Властивості співолігомерів, отриманих у процесі каталізу різними глинистими матеріалами, є достатньо близькими (табл. 1). Так, з використанням усіх алюмосилікатних катализаторів можна отримати продукт із високим бромним числом і відносно невисокою моле-



Виходи співолігомеру в разі використання різних активованих алюмосилікатних катализаторів

Таблиця 1. Властивості співолігомерів, отриманих у процесі каталізу активованими алюмосилкатами

| Каталізатор | M, г/моль | $T_{розм.}$, К | Бромне число г Br ₂ /100 г | Колір, мг I ₂ /100 мл | $\rho_{(НПС)}$, кг/м ³ |
|-------------------------------------|--------------|--------------------|--|-------------------------------------|---------------------------------------|
| Al ₂ O ₃ | 780 | 365 | 48,0 | 120 | 1062 |
| SiO ₂ | 564 | 343 | 61,9 | 260 | 1071 |
| Бентонітова глина (активована) | 597 | 342 | 69,9 | 130 | 1070 |
| Монтморилоніт (активований) | 545 | 338 | 71,5 | 80 | 1073 |
| Палигорськіт (активований) | 684 | 358 | 72,5 | 130 | 1073 |
| Монотермітова глина (активована) | 559 | 354 | 71,9 | 130 | 1071 |
| Каолін (активований) | 867 | 373 | 61,1 | 250 | 1043 |

кулярною масою. Причому для всіх каталізаторів, крім каоліну, значення ненасиченості становлять приблизно 71 ± 1 г Br₂/100 г, а густини близько $- 1071 \pm 2$ кг/м³.

Хоча найефективнішим із досліджених каталізаторів виявився активований монтморилоніт ("Jeltar 100"), проте ціна цього матеріалу є більш ніж удвічі вищою за собівартість активованої бентонітової глини. Родовища бентонітів розробляють у Черкаській (Дашуківське родовище бентоніту — 104,7 млн т) і Закарпатській (Горбське) областях, відомі також родовища у Донбасі, Хмельницькій обл. (Пижевське і Жабинське родовища бентоніту), Криму (Курцівське) [8]. А тому, беручи до уваги великі запаси бентонітової глини в Україні, дорожнечу польського продукту, а також те, що він дає змогу досягти виходу лише на 3 % вищого, можна стверджувати, що активована бентонітова глина є найперспективнішим каталізатором олігомеризації фракції C₉.

Дослідження процесу каталітичної олігомеризації фракції C₉ у процесі каталізу активованою бентонітовою глиною за різних умов (температура – 313–413 К, тривалість – 1–6 год, масова частка каталізатора в реакційній суміші – 1–15%) дали змогу встановити, що оптимальними умовами процесу можна вважати такі: температура – 373 К, тривалість – 3 год, масова частка каталізатора в реакційній суміші – 15 % [9].

В Україні отримання співолігомерів з олефінівмісних фракцій РПП найчастіше здійснюють ініційованою олігомеризацією, тоді як за кордоном НПС виробляють в основному каталітичними методами. Для проведення об'єктивного порівняльного аналізу існуючих методів, а головне порівняння цих методів із пропонуваними нами гетерогенно-каталітичним було вирішено дослідити отримання НПС із суміші, що моделює склад фракції C₉. Адже відомо, що фракція C₉ може мати різний склад залежно від сировини, яку використовували при піролізі, та умов останнього. (Використання різної сировини різними авторами є причиною складності порівняння результатів).

Склад суміші, що моделює склад фракції C₉ РПП дизельного палива, був таким (масова частка, %): стирол

– 34, дициклопентадієн (ДЦПД) – 24, ксилол – 42.

Важливим показником, який визначає властивості кінцевого співолігомерного продукту, є олігомеризація ДЦПД, який є другим за вмістом основним ненасиченим компонентом фракції C₉. Як стверджують автори праць [10, 11], методи синтезу НПС, в основу яких покладено радикальну олігомеризацію, нездатні забезпечити олігомеризацію ДЦПД (лише за температури понад 443 К він починає мономеризуватись, і в реакцію олігомеризації вступає циклопентадієн). Тоді як у разі використання каталізаторів кислотного типу, що забезпечує проходження реакції за катіонним механізмом, ДЦПД може проявляти реакційну здатність. Він є тим цінним мономером, олігомеризація якого забезпечує отримання співолігомерів із високою ненасиченістю.

Гетерогенно-каталітичну співолігомеризацію модельної суміші в присутності оптимального із досліджених каталізаторів – активованої бентонітової глини, проводили за оптимальних умов олігомеризації фракції C₉ [9]. Для порівняння отриманих результатів із результатами термічної олігомеризації останню проводили за вищенаведених умов гетерогенно-каталітичної олігомеризації та за оптимальних умов для термічного процесу відповідно до літературних даних [1]. Ініційовану співолігомеризацію модельної суміші з використанням пероксиду бензоїлу також здійснювали за умов гетерогенно-каталітичної олігомеризації та оптимальних для цього процесу (зокрема, для даного ініціатора) умов. Також було проведено гомогенно-каталітичну співолігомеризацію модельної суміші в присутності каталітичного комплексу AlCl₃/етилацетат/толуол (масове співвідношення AlCl₃ : етилацетат : толуол = 1 : 0,5 : 2) [12, 13], за оптимальних для цього каталізатора умов [12]. Виходи й властивості продуктів, отриманих різними методами, наведено в табл. 2.

Проведення термічної олігомеризації модельної суміші за умов гетерогенно-каталітичної олігомеризації не дозволило досягти виходів вище 7 %. Вихід продукту, отриманий за тих самих умов у присутності активо-

Таблиця 2. Виходи та властивості співолімерів, отриманих із модельної суміші

| Спосіб і умови олігомеризації модельної суміші | η , % | M, г/моль | $T_{\text{розм.}}$, К | Бромне число, г Br ₂ /100 г | Колір, мг I ₂ /100 мл | $\rho_{\text{НПС}}$, кг/м ³ |
|---|------------|-----------|------------------------|--|----------------------------------|---|
| Гетерогенно-каталітична олігомеризація (активована бентонітова глина 15 %, 373 К, 3 год) | 25,10 | 536 | 354 | 75,8 | 120 | 1082 |
| Термічна олігомеризація (373 К, 3 год) | 6,92 | 1988 | 418 | 7,1 | 3 | 1045 |
| Термічна олігомеризація (523 К, 6 год) | 31,42 | 984 | 391 | 39,0 | 20 | 1074 |
| Ініційована олігомеризація (пероксид бензоїлу 1 %, 373 К, 3 год) | 25,40 | 1889 | 413 | 7,7 | 3 | 1059 |
| Ініційована олігомеризація (пероксид бензоїлу 1 %, 423 К, 6 год) | 26,97 | 1849 | 410 | 6,6 | 3 | 1056 |
| Гомогенно-каталітична олігомеризація (AlCl ₃ /EA / Толуол. комплекс 3 % (AlCl ₃), 353К, 3 год) | 56,55 | 775 | 383 | 34,1 | 50 | 1098 |

ваної бентонітової глини (масова частка 15 %), становить 25,10 %. Щодо властивостей нафтополімерної смоли, отриманої термічно з модельної суміші, то тут варто відзначити високу середню молярну масу НПС і відповідно високу температуру розм'якшення. Дуже низьке значення бромного числа в разі термічного процесу при 373 К однозначно доводить, що ДЦПД за таких умов не вступає в реакцію радикальної олігомеризації, тобто утворений продукт є олігомером стиrolу. Цим пояснюється і низька його колірність, адже основним компонентом, який зумовлює забарвлення НПС, є ДЦПД. Згідно з літературними даними [1], оптимальними умовами термічного одержання нафтополімерних смол є температура 523 К і тривалість 6 год. Проведення олігомеризації модельної суміші за цих умов дало змогу отримати вихід 31,42 %. Він у 1,25 раза вищий, ніж у запропонованому нами гетерогенно-каталітичному процесі, але оскільки для його досягнення довелося істотно підвищити температуру (в 2,5 раза), а також удвічі збільшити тривалість, то високі енергетичні затрати роблять використання цього способу економічно не вигідним. Проведення термічної олігомеризації при 523 К знижує молярну масу отриманого продукту більше ніж удвічі порівняно з цим показником для процесу при 373 К і тривалістю 3 год. Крім того, отриманий продукт має більшу колірність та суттєво вищу ненасиченість. Причиною обох цих фактів є участь у процесі ДЦПД.

Ініційовану олігомеризацію також проводили за умов гетерогенно-каталітичного процесу та оптимальних умов для відповідного ініціатора. У першому випадку було отримано вихід, приблизно рівний виходу, отриманому гетерогенно-каталітично. Проведення ініційованої олігомеризації модельної суміші за вищої в 1,5 рази температури та удвічі більшої тривалості не дозволяє суттєво збільшити вихід. Властивості отриманого продукту залишаються при цьому практично незмінними. Вагомими сторонами такого способу є також високі середня молярна маса і температура

розм'якшення, а також світлий колір продукту. Суттєвим же недоліком способу є дуже низьке бромне число, що знову ж підтверджує той факт, що ДЦПД не здатний вступати в реакцію радикальної олігомеризації, незалежно від того, термічна вона чи ініційована. Низька ненасиченість робить олігомер непридатним до структурування й модифікації. Крім того, отримані за радикальним способом продукти характеризуються низькою адгезією, а отже є гіршими плівкоутворювачами при використанні у лакових і фарбових покриттях.

Для проведення гомогенно-каталітичної олігомеризації модельної суміші використовували рідкий каталітичний комплекс AlCl₃/етилацетат/толуол при співвідношенні компонентів 1 : 0,5 : 2. Процес проводили за оптимальних умов, визначених у праці [12]: 353 К, тривалість 3 год, каталітичний комплекс береться у такій кількості, щоб забезпечити концентрацію AlCl₃ в реакційній суміші, рівну 3 % мас. Після завершення олігомеризації каталізатор відмивали водою, а відтак нейтралізували соляну кислоту, що виділилась під час взаємодії AlCl₃ з водою, розчином соди і знову відмивали водою утворені солі. Перевагою даного методу є те, що за м'яких умов і за відносно короткий термін можна досягти практично повної конверсії мономерів (вихід становить 56,55 % за вмісту ненасичених компонентів у модельній суміші 58 %).

Нафтополімерна смола, отримана цим способом, характеризується нижчою середньою молярною масою, ніж смоли, отримані за радикальною олігомеризацією, проте дещо вищою, ніж продукт гетерогенно-каталітичного процесу. Колірність становить 50 мг I₂/100 мл, що зумовлено олігомеризацією ДЦПД. Цим же пояснюється і значення бромного числа – 34,11 г Br₂/100 г. Незважаючи на високий вихід і порівняно непогані властивості продукту, гомогенно-каталітична співолігомеризація має суттєві недоліки, ця технологія є затратна, складна та екологічно небезпечна. Перш за все це зумовлено тим, що, окрім власне олігомеризації, вона передбачає

Таблиця 3. Вихід та властивості олігодициклопентадієну

| η, % | M, г/моль | Бромне число, г Br ₂ /100 г | Колір, мг I ₂ /100 мл | ρ(одцпд), кг/м ³ |
|---------|--------------|--|-------------------------------------|--------------------------------|
| 22,23 | 617 | 79,9 | 250 | 1089 |

стадії розкладу каталізатора водою, нейтралізацію розчином лугу і відмивання утворених солей, в результаті чого утворюється приблизно 6 т забруднених небезпечних для довкілля стічних вод на 1 т отриманого продукту [1]. При цьому каталізатор втрачається. Відокремлення водного шару із дезактивованим каталізатором від органічного шару олігомеризату відбувається у сепараторах відстійного типу, що значно збільшує сумарну тривалість процесу. Також має місце утворення сильнокорозійних середовищ, що потребує додаткових затрат на захист обладнання від корозії та осушення сировини. Гомогенні каталізатори нестійкі при зберіганні й швидко втрачають свою активність за рахунок взаємодії із атмосферною вологою. Крім того, отримані у такий спосіб співолігомери мають недостатньо високу ненасиченість.

Щоб додатково перевірити реакційну здатність ДЦПД в реакції катіонної олігомеризації, було проведено його гетерогенно-каталітичну олігомеризацію в присутності активованої бентонітової глини. Процес проводили у розчині ксилолу (50 %), який є основним насиченим компонентом фракції C₉, при T = 353 К, тривалості – 3 год, масової частки каталізатора в реакційній суміші 15 % на вихідну сировину.

Таким чином, отримані результати свідчать про те, що використання активованої бентонітової глини в ролі каталізатора дає змогу отримувати олігомери ДЦПД навіть за достатньо м'яких умов. Високе бромне число дає підстави припустити, що частина ДЦПД

олігомеризується за метатезисним механізмом із розкриттям норборненового циклу. Підтвердження олігомеризації ДЦПД пояснює високу ненасиченість НПС, отриманих із фракції C₉ за аналогічних умов.

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М., *Химия и технология нефтеполимерных смол*, Москва, Химия, 1999.
2. Varma R.S., *Tetrahedron.*, 2002, **58**, 1235–1255.
3. Кнунянц И.Л. *Химическая энциклопедия*, В 5 т., Москва, Сов. Энцикл., 1988.
4. Мухленов И.П., Добкина Е.И., Дерюжкина В.И., Сороко В.Е., *Технология катализаторов*, Ленинград, Химия, 1989.
5. Frini-Srasra N., *Desalination*, 2010, **250**, 26–34.
6. Pushpalettha P., *Appl. Clay Sci.*, 2005, **30**, 141–153.
7. Steudel A., Batenburg L.F., Fischer H.R., Weidler P.G., Emmerich K., *Applied Clay Science*, 2009, **44**, 105–115.
8. Білецький В.С., *Мала гірнича енциклопедія*, В 3 т., Донецьк, Донбас, 2004.
9. Ворончак Т.О., Піх З.Г., Никулишин І.С., Рипка Г.М., *Вісн. Націон. ун-ту "Львівська політехніка"*, 2011, **700**, 198–201.
10. Курташ Ю.А., *Дис. ... канд. техн. наук*, Львів, 2010.
11. Гринишин О.Б., *Дис. ... канд. техн. наук*, Львів, 1997.
12. Никулишин І.С., *Дис. ... канд. техн. наук*, Львів, 1995.
13. Рипка Г.М., *Дис. ... канд. техн. наук*, Львів, 2005

Надійшла до редакції 31.10.2011 р.

Гетерогенно-каталитическая олигомеризация олефинсодержащих фракций продуктов пиролиза углеводородного сырья

Т.О. Ворончак, И.Е. Никулишин, З.Г. Пих, Г.М. Рыпка

*Национальный университет "Львовская политехника",
Украина, 79013 Львов, ул. С. Бандеры, 12;
тел.: (032) 258-27-58, факс: (032) 258-26-80*

Исследован процесс получения соолигомеров из фракции C₉ жидких продуктов пиролиза дизельного топлива гетерогенно-каталитическим способом при использовании активированных глинистых материалов в качестве катализаторов. На примере олигомеризации смеси, моделирующей состав фракции C₉, продемонстрированы преимущества и недостатки гетерогенно-каталитической олигомеризации по сравнению с другими существующими методами синтеза нефтеполимерных смол.

Heterogeneous catalytic oligomerization of olefine-containing fractions of raw hydrocarbons pyrolysis products

T.O. Voronchak, I.Ye. Nykulyshyn, Z.G. Pikh, G.M. Rypka

*National university "Lviv Polytechnic",
12, S. Bandery Str., Lviv, 79013, Ukraine;
Tel.: (032) 258-27-58; Fax: (032) 258-26-80*

The process of co-oligomers production from C₉ fraction of diesel fuel pyrolysis liquid products by heterogeneous catalytic method using activated clay materials as the catalysts has been investigated. Advantages and disadvantages of heterogeneous catalytic oligomerization as compared to other existing petroleum resins synthesis methods have been demonstrated through the example of oligomerization of mixture that models C₉ fraction composition.