

последующий крекинг увеличивают глубину деструкции смол (по сравнению с продуктами крекинга в присутствии микросфер), что приводит к увеличению содержания серы в маслах (на 0,11 % мас.) за счет увеличения содержания гомологов ДБТ в 1,5 – 3 раза.

#### Литература

1. Ермолаев Д. В., Пятагина М. В., Трахунова И.А. Механизм превращений природных битумов в процессе некаталитической газификации // Технология нефти и газа. – №4, 2013. – С.37.
2. Комплексное освоение тяжелых нефтей и природных битумов пермской системы республики Татарстан – Муслимов Р. Х., Романов Г. В., Каюкова Г. П. и др. – Казань: изд-во «Фэн» Академии Наук РТ, 2012-396 с.
3. Кривцов Е.Б., Свириденко Н.Н., Голово А.К. Иницированный крекинг природного битума для увеличения выхода дистиллятных фракций Известия Томского политехнического университета, 2013. – Т.323. – № 3. – С. 37 – 41.

### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭПОКСИДИРОВАННЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ ФРАКЦИИ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Н.В. Емельянова, Л.И. Бондалетова

Научный руководитель доцент Л.И. Бондалетова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Широкое применение в различных отраслях промышленности находят нефтеполимерные смолы, получаемые полимеризацией жидких продуктов пиролиза. Это обусловлено более низкой стоимостью, по сравнению с природными продуктами, которые они заменяют, а также ценным комплексом свойств: способностью к пленкообразованию, химической стойкостью и водостойкостью [6].

Сырьевая база для производства нефтеполимерных смол достаточно широка – это, главным образом, жидкие продукты пиролиза этилен – пропиленовых производств. Как правило, используются фракции C5 – C9 [1]. Поэтому, весьма перспективным направлением является использование дициклопентадиеновой фракции, содержащей до 55% диеновых углеводородов (и прежде всего, дициклопентадиена).

Наряду с достоинствами, нефтеполимерные смолы обладают рядом недостатков – повышенная окисляемость кислородом воздуха, отсутствие полярных групп, все это ограничивает их использование [2]. Для улучшения эксплуатационных характеристик нефтеполимерных смол и расширения областей применения необходимо осуществлять их модифицирование [4]. Одним из наиболее доступных методов является окисление надуксусной кислотой.

В связи с этим, цель настоящего исследования заключается в синтезе нефтеполимерных смол на основе дициклопентадиеносодержащей фракции и дальнейшем введении кислородосодержащих групп в структуру молекулы олигомера.

В качестве исходного сырья для синтеза нефтеполимерных смол использовали дициклопентадиеновую фракцию жидких продуктов пиролиза установки ЭП-300 ООО «Томскнефтехим». Перед полимеризацией фракцию очищали перегонкой при атмосферном давлении. Поскольку в процессе очистки происходит разложение дициклопентадиена с образованием циклопентадиена, синтез смол проводили спустя 168 ч [3,5]. Состав фракции оценивали методом газовой хроматографии.

Полимеризацию проводили под действием каталитической системы  $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$  в течение 180 мин. Каталитический комплекс дезактивировали оксидом пропилена. Выделение смолы из реакционной массы не проводили.

Полученную смолу в растворе непрореагировавших углеводородов окисляли системой  $H_2O_2 - CH_3COOH$  в подкисленной среде. Окислительную систему дозировали при 50-55°C и постоянном перемешивании, после чего температуру поднимали до 75°C и выдерживали в течение 3ч. После окончания реакции удаляли непрореагировавшую кислоту многократной промывкой водой до нейтральной среды (pH = 7). Из органического слоя удаляли углеводороды и выделяли нефтеполимерную смолу [2].

Образцы исследовали титриметрическими методами: определяли бромное, эпоксидное и кислотное числа.

При использовании окислительной системы, состоящей из надуксусной кислоты, полученной «in situ», смешением  $H_2O_2 - CH_3COOH$ , эпоксидирование протекает по пути электрофильного окисления двойных связей синтеза [7]:

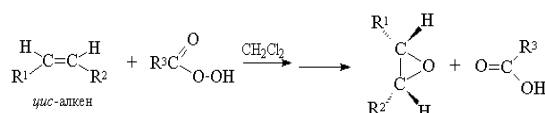


Рис. 1 – Схема эпоксидирования непредельных углеводородов

На рис.2 представлены зависимости показателей кислотного, бромного и эпоксидного чисел от продолжительности процесса при соотношении окислитель : смола, равном 0,25 : 1.

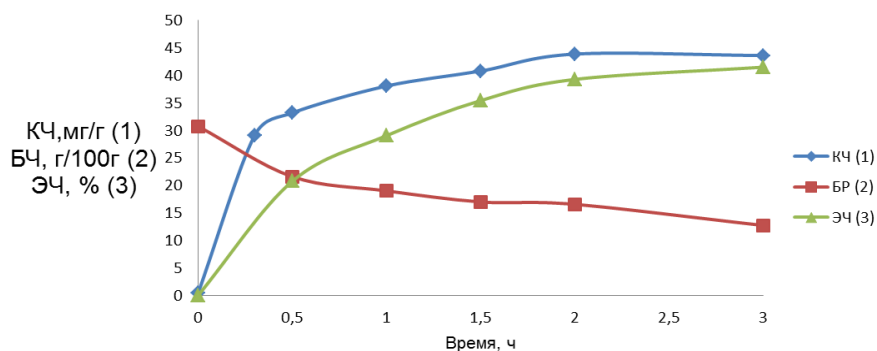


Рис. 2 – Зависимости показателей кислотного, бромного и эпоксидного чисел от продолжительности процесса при соотношении окислитель : смола, равном 0,25:1

Существенное изменение свойств смол наблюдается в течение первых 120 минут эпоксирирования.

Уменьшение бромного числа указывает на снижение непередельности смол и свидетельствует о протекании реакции по двойным связям [7]. Максимальное снижение бромного числа отмечается при соотношении «окислитель: нефтеполимерная смола», равном (0,1:0,25) : 1. Одновременно с этим растут кислотное и эпоксидное числа, как результат окисления с образованием эпоксидных колец и более глубокого окисления до карбоксильных групп.

После добавления окислительной системы происходит заметное уменьшение бромного и увеличение эпоксидного чисел. Вероятно, это объясняется тем, что образование эпоксидных групп идет интенсивнее, чем гидроксильных и карбонильных групп.

Заметно, что скорость эпоксирирования с течением времени падает. Это объясняется снижением реакционноспособных С=С связей и расходом надуксусной кислоты.

Было установлено, что показатели смол зависят не только от продолжительности процесса, но и количества окислителя. Изменение эпоксидных чисел смол от продолжительности процесса при различном содержании окислителя показано на рис. 3. Анализ результатов (рис 3), показывает, что процесс идет с максимальной эффективностью в условиях «окислитель: нефтеполимерная смола» в соотношении 0,25:1.

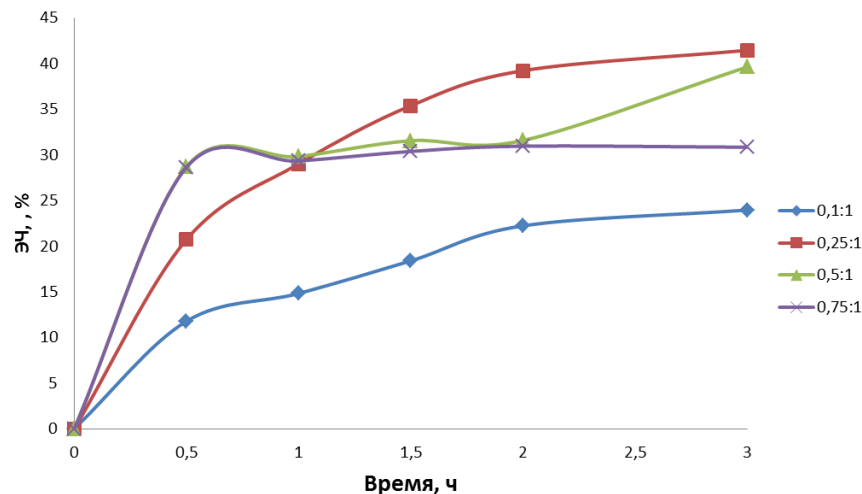


Рис. 3 - Зависимость эпоксидного числа от продолжительности реакции эпоксирирования при различных соотношениях  $H_2O_2$ :НПС

Таким образом, по результатам работы можно сделать следующие выводы:

- Существенное изменение показателей смолы в процессе модификации надуксусной кислотой, образующейся «in situ», наблюдается в течение 120 мин.
- Установлено, что максимальное значение эпоксидных чисел достигается при соотношении «окислитель: нефтеполимерная смола», равном 0,25:1.

#### Литература

1. Алиев В.С., Альтман И.Б. Синтетические смолы из нефтяного сырья. – М.: Химия, 1965. – 156 с.
2. Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Старцева К.С. Синтез и свойства эпоксирированных нефтеполимерных смол на основе широкой фракции углеводородов С59 // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – Томск, 2014. – Т. 57. – Вып. 11. – С. 75-77.

3. Бондалетов О.В., Бондалетова Л.И., Огородников В.Д. Использование цикlopentadiеновой фракции жидких продуктов пиролиза в синтезе модифицированных нефтеполимерных смол // Известия Томского политехнического университета, 2010. – № 3. – С. 77–82.
4. Бондалетов О.В. Получение модифицированных нефтеполимерных смол на основе различных фракций жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья: Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук. – Томск, 2011, – 19 с.
5. Волчок Е.В., Мананкова А.А. Синтез нефтеполимерных смол на основе дициклопентадиеновой фракции // Химия и химическая технология XXI века: Материалы XII Всероссийской научно – практической конференции. – Томск, 2011. – Т. 2. – С. 174–175
6. Думский Ю. В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
7. Прилежаева Е.И. Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление. – М.: Наука. – 1974. – 333с.

### ПРЕВРАЩЕНИЯ Н—ГЕКСАДЕКАНА И Н-ГЕКСАНА НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

**М.А. Заикин, М.Ю. Степанов, Р.И. Кузьмина**

Научный руководитель профессор Р.И. Кузьмина

*Институт химии Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов, Россия*

Одной из основных целей вторичных процессов переработки углеводородного сырья является получение высокооктановых компонентов автомобильных бензинов[2], а также ценных сжиженных газов – сырья для последующих нефтехимических производств[1].

В данной работе проведено исследование активности цеолитсодержащих катализаторов Ni+Ce/H-ЦВМ и Cr+Bi/ZSM-5, их влияние на степень и направления превращения n-гексана и гексадекана.

Экспериментальная часть

Полный экспериментальный цикл проводился в три этапа:

- а) активирование катализатора;
- б) процесс крекинга;
- в) регенерация катализатора после ведения процесса.

Исследования проводили на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении, в интервале температур 350-550°C с шагом в 50°C.

Анализ газообразных продуктов каталитического крекинга проводился хроматографическим методом.

Анализ жидких продуктов проводили на газо-жидкостном аналитическом стационарном лабораторном хроматографе «Кристалл 5000».

Результаты и их обсуждение

**Таблица 1**

**Превращение гексана и гексадекана на биметаллических катализаторах**

Катализатор	Конверсия, %		Содержание в продукте превращения, % масс.			
			C1-C2		C3-C4	
	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>
Cr+Bi/ZSM-5	99,8	99,8	4,6	17,7	62	48,9
Ni+Ce/H-ЦВМ	98,9	99,9	21,9	14,9	49,9	40,9

Катализатор	Содержание в продукте превращения, % масс.					
	изо C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>		Арены		Бензол	
	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>
Cr+Bi/ZSM-5	17,9	12,8	20,6	26,3	0,6	4,8
Ni+Ce/H-ЦВМ	2,1	3,5	29,4	37,9	6,1	7,9

Исследована каталитическая активность биметаллических катализаторов Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZSM-5 и Ni+Ce/H-ЦВМ в превращении n-парафинов. Установлено, что процесс превращения n-гексана и n-гексадекана направлен в сторону образования продуктов каталитического крекинга, изомеризации и дегидроциклизации. Суммарный анализ газообразных и жидких продуктов превращения n-гексана и n-гексадекана показал, что на цеолитной системе, модифицированной оксидами хрома и висмута, с ростом температуры наблюдается уменьшение газообразных продуктов, которые образуются в результате реакций крекинга, и увеличение доли углеводородов строения C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> и изомеров строения C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>. Содержание в продуктах реакции углеводородов изомерного строения достигает максимального значения при 400°C. На цеолитной системе, модифицированной оксидами никеля и церия, с ростом температуры наблюдается интенсивный рост содержания продуктов ароматического строения. Большую долю в продуктах реакций крекинга на обоих цеолитных системах