

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 С5 – С9 [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 (рН = 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]:

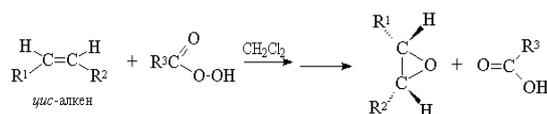


Рис. 1 – Схема эпоксидирования непредельных углеводородов

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

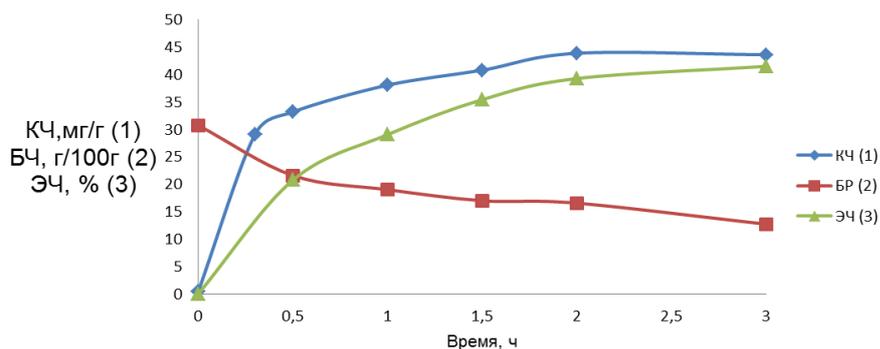


Рис. 2 – Зависимости показателей кислотного, бромного и эпоксидного чисел от продолжительности процесса при соотношении окислитель : смола, равном 0,25:1

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

Уменьшение бромного числа указывает на снижение непредельности 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.

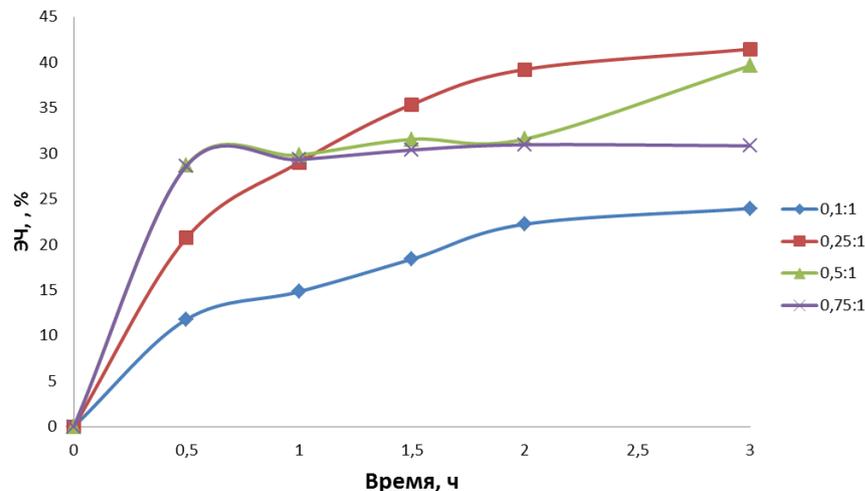


Рис. 3 - Зависимость эпоксидного числа от продолжительности реакции эпоксирирования при различных соотношениях H_2O_2 :НПС

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 циклопентадиеновой 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 н-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 ₆ H ₁₄	C ₁₆ H ₃₄	C ₆ H ₁₄	C ₁₆ H ₃₄	C ₆ H ₁₄	C ₁₆ H ₃₄
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 ₃ -C ₄		Арены		Бензол	
	C ₆ H ₁₄	C ₁₆ H ₃₄	C ₆ H ₁₄	C ₁₆ H ₃₄	C ₆ H ₁₄	C ₁₆ H ₃₄
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 Cr₂O₃+Bi₂O₃/ZSM-5 и Ni+Ce/H-ЦВМ в превращении н-парафинов. Установлено, что процесс превращения н-гексана и н-гексадекана направлен в сторону образования продуктов каталитического крекинга, изомеризации и дегидроциклизации. Суммарный анализ газообразных и жидких продуктов превращения н-гексана и н-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 C₃-C₄ и изомеров строения C₄-C₅. 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