

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОКИПАЮЩИХ ФРАКЦИЙ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА

Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов, О.В. Вережкина, А.А. Мананкова

Томский политехнический университет

E-mail: bondaletov@mail.tomsknet.ru

На основании экспериментальных и рассчитанных с помощью программы ACDLabs (HNMR) ЯМР ¹H спектров установлена структура нефтеполимерных смол, полученных полимеризацией высококипящих фракций жидких продуктов пиролиза. Получено хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными результатами.

Использование побочных продуктов и отходов нефтехимических производств значительно снижает нагрузку на окружающую среду и при правильной организации технологического процесса может служить источником дополнительных доходов. В настоящее время особенно актуально комплексное использование сырья в нефтеперерабатывающей промышленности для экономии невозобновляемых нефтяных ресурсов. При получении этилена из прямогонного бензина количество образующихся побочных продуктов – жидких продуктов пиролиза (ЖПП) – сопоставимо с выходом целевого продукта. Наиболее ценными продуктами, получаемыми из ЖПП, являются нефтеполимерные смолы (НПС), которые могут заменить в производстве лаков и красок более дефицитные и дорогие материалы на основе растительного сырья.

Проблемам синтеза НПС уделяется значительное внимание в литературе [1–4]. Одной из основных задач исследований является изучение строения макромолекул, что связано с необходимостью синтеза смол с заданным комплексом свойств.

При изучении высокомолекулярных соединений большое значение имеет определение состава и строения макромолекулы, молекулярной массы полимерной цепи и природы концевых групп. Получить объективное представление о структуре высокомолекулярного соединения можно лишь путем сопоставления данных, собранных в результате химических и физических исследований. Также можно эффективно использовать компьютерные программы для моделирования строения соединений и расчета их ЯМР ¹H спектров.

Целью данной работы является исследование строения НПС, синтезированных полимеризацией различных непредельных фракций жидких продуктов пиролиза. Состав и свойства жидких продуктов пиролиза в значительной степени определяются сырьем и условиями пиролиза, которые на практике могут часто изменяться.

Объектами исследования были выбраны два типа смол, которые были получены каталитической полимеризацией высококипящих фракций ЖПП: стирольной фракции (СФ) (НПС_{СФ}) и дициклопентадиеновой фракции (ДЦПДФ) с пределами выкипания 130...190 °С (НПС_{ДЦПДФ}).

Экспериментальная часть

Из исходных фракций ЖПП атмосферной перегонкой до 200 °С были отделены смолистые компоненты, образующиеся в результате окисления и полимеризации нестабильных непредельных и диеновых углеводородов при хранении ЖПП в заводских условиях, в количестве 10,9 % для первого образца и 8,3 % для второго.

Количественную идентификацию выкипающих компонентов продуктов переработки ЖПП проводили методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе ЛХМ-80 с пламенно-ионизационным детектором в стальной капиллярной колонке длиной 15 м внутренним диаметром 0,25 мм, неподвижная фаза – апиезон L. Газ-носитель – азот, скорость 80 мл/мин. Объем пробы 1 мкл.

Результаты анализа летучих компонентов фракций представлены в табл. 1.

Таблица 1. Состав образцов фракций

Компоненты смеси	Содержание углеводородов, %	
	Образец 1	Образец 2
Циклопентадиен	1,7	1,4
Бензол	1,8	1,8
Толуол	7,9	1,7
Этилбензол	2,9	0,6
Ксилолы (м- + п-)	9,3	1,2
Смесь стирол + о-ксилол	20,6	1,4
α-Метилстирол	3,2	0,8
Дициклопентадиен	26,8	50,3
Индан	3,5	9,6
Неидентифицированные углеводороды	22,3	31,2

Из табл. 1 следует, что представленные образцы ЖПП содержат 45...60 % непредельных углеводородов, причем первый образец обогащен стиролом и алкилзамещенными бензолами, а второй образец – дициклопентадиеном. Поэтому первый образец принимает название стирольной, а второй образец – дициклопентадиеновой фракции.

Полимеризацию исходных фракций проводили под действием металло-комплексного катализатора на основе четыреххлористого титана и триэтилалюминия, взятых в мольном соотношении 1 : 0,33 при температуре 80 °С в течение 3 ч. Концентрация

четырёххлористого титана составляла 2 % от массы исходной фракции. Деактивацию каталитического комплекса проводили окисью пропилена.

Выделение смол из реакционного раствора проводили отделением непрореагировавших углеводородов перегонкой при давлении 13300 Па в атмосфере азота или осаждением смолы из раствора в непрореагировавших углеводородах в этанол, соотношение растворитель : осадитель выдерживали равным 1 : 5. Молекулярную массу образцов НПС определяли криоскопически в бензоле. Непредельность смол оценивали по значению бромного числа, которое определяли стандартным методом [5]. ЯМР ^1H спектры снимали на спектрометре *BS-467 «Tesla»* при рабочей частоте 100 МГц, внутренний стандарт – ГМДС.

Обсуждение результатов

После полимеризации непрореагировавшие углеводороды были отделены перегонкой при пониженном давлении и проанализированы. Выход смол составил 40 и 45 % соответственно для СФ и ДЦПДФ. Результаты анализа представлены в табл. 2.

Результаты свидетельствуют о том, что нефтеполимерная смола, полученная на основе СФ, обогащена стирилом, а смола на основе ДЦПДФ содержит значительное количество дициклопентадиена. Однако в составе дициклопентадиеновой фракции присутствует значительное количество неидентифицированных компонентов, большинство из которых являются непредельными соединениями.

Таблица 2. Содержание углеводородов до и после полимеризации

Компоненты	СФ		ДЦПДФ	
	Непрореагировавшие углеводороды, %	Мономеры, вступившие в состав полимера, %	Непрореагировавшие углеводороды, %	Мономеры, вступившие в состав полимера, %
Циклопентадиен	0,4	1,3	0,3	1,1
Бензол	1,8	–	1,8	–
Толуол	7,9	–	1,7	–
Этилбензол	2,9	–	0,6	–
Ксилолы (<i>m</i> - + <i>p</i> -)	9,3	–	1,2	–
Смесь стирол + <i>o</i> -ксилон	8,9	11,7	1,3	0,1
α -Метилстирол	1,3	1,9	0,3	0,5
Дициклопентадиен	16,3	10,5	36,5	13,8
Инден	3,4	0,1	3,0	6,6
Неидентифицированные углеводороды	7,8	14,5	8,3	22,9

Молекулярная масса и бромное число образцов НПС, выделенных удалением непрореагировавших углеводородов (1 способ) или осаждением из реакционного раствора (2 способ), представлены в табл. 3.

Постоянство или некоторое увеличение молекулярной массы и увеличение бромного числа для образцов смол НПС_{СФ}, выделенных разными способами, свидетельствует о более полном удалении не-

прореагировавших высококипящих углеводородов вторым способом. Для образца НПС_{ДЦПДФ} при осаждении смолы, вероятно, происходит удаление и непредельных олигомерных продуктов, что приводит к увеличению молекулярной массы переосажденного образца и снижению бромного числа. Сопоставляя значения молекулярной массы и бромного числа, можно оценить количество двойных связей в молекуле. Полученные результаты указывают на то, что в составе синтезированных молекул НПС имеется в среднем 3–4 двойные связи.

Таблица 3. Свойства НПС

Образец	Молекулярная масса, г/моль		Бромное число, г Br ₂ /100 г	
	1 способ	2 способ	1 способ	2 способ
НПС _{СФ}	500	540	57,9	69,6
НПС _{ДЦПДФ}	450	560	108,6	96,4

При исследовании НПС и нефтяных углеводородных смол в ЯМР ^1H спектрах выделяют протоны шести типов, характеризующиеся определенными значениями химического сдвига (м. д.): ароматические – 6,2...8,0; олефиновые – 4,0...6,2; метильные и метиленовые в α -положении к бензольному кольцу или двойной связи – 2,0...3,6; метиленовые парафинов и нафенов – 1,5...2,0; метиленовые парафинов и нафенов – 1,05...1,5; метильные – 0,5...1,05 [1]. Значения интегральных интенсивностей выделенных типов протонов представлены в табл. 4.

Таблица 4. Нормализованные интегральные интенсивности протонов НПС, %

Исходная фракция	Способ выделения смолы	Значения химического сдвига протонов, м.д.					
		6,2...8,0	4,0...6,2	2,0...3,6	1,5...2,0	1,05...1,5	0,5...1,5
Экспериментальные образцы							
СФ	1	19,7	9,6	32,6	18,0	13,5	6,7
СФ	2	21,8	8,8	29,4	22,4	10,9	6,7
СФ	2*	17,2	6,3	37,4	16,4	13,9	8,8
ДЦПДФ	1	2,6	14,4	38,7	24,9	13,1	6,2
ДЦПДФ	2	2,4	9,8	26,3	44,4	11,2	5,9
ДЦПДФ	2*	2,8	11,0	33,5	24,5	19,1	9,1
Модельные образцы							
СФ		21,0	9,5	34,0	19,0	10,8	5,4
ДЦПДФ		2,7	14,2	39,2	20,9	12,8	10,1

* низкомолекулярная часть, отделенная при переосаждении НПС

По результатам, табл. 4, можно судить, что смола на основе СФ является ароматической линейной смолой, что подтверждается содержанием олефиновых протонов и значениями бромного числа (табл. 3). НПС_{ДЦПДФ} является алифатической линейной смолой с высокой непредельностью вследствие высокого содержания звеньев дициклопентадиена в сополимере.

С учетом всех полученных сведений были смоделированы предположительные структуры молекул НПС и рассчитаны их ЯМР ^1H спектры с помощью программы *ACDLabs (HNMR)* 2.0. Соответствие рассчитанных с помощью программы спектров реальным спектрам проверялось сравнением модельных

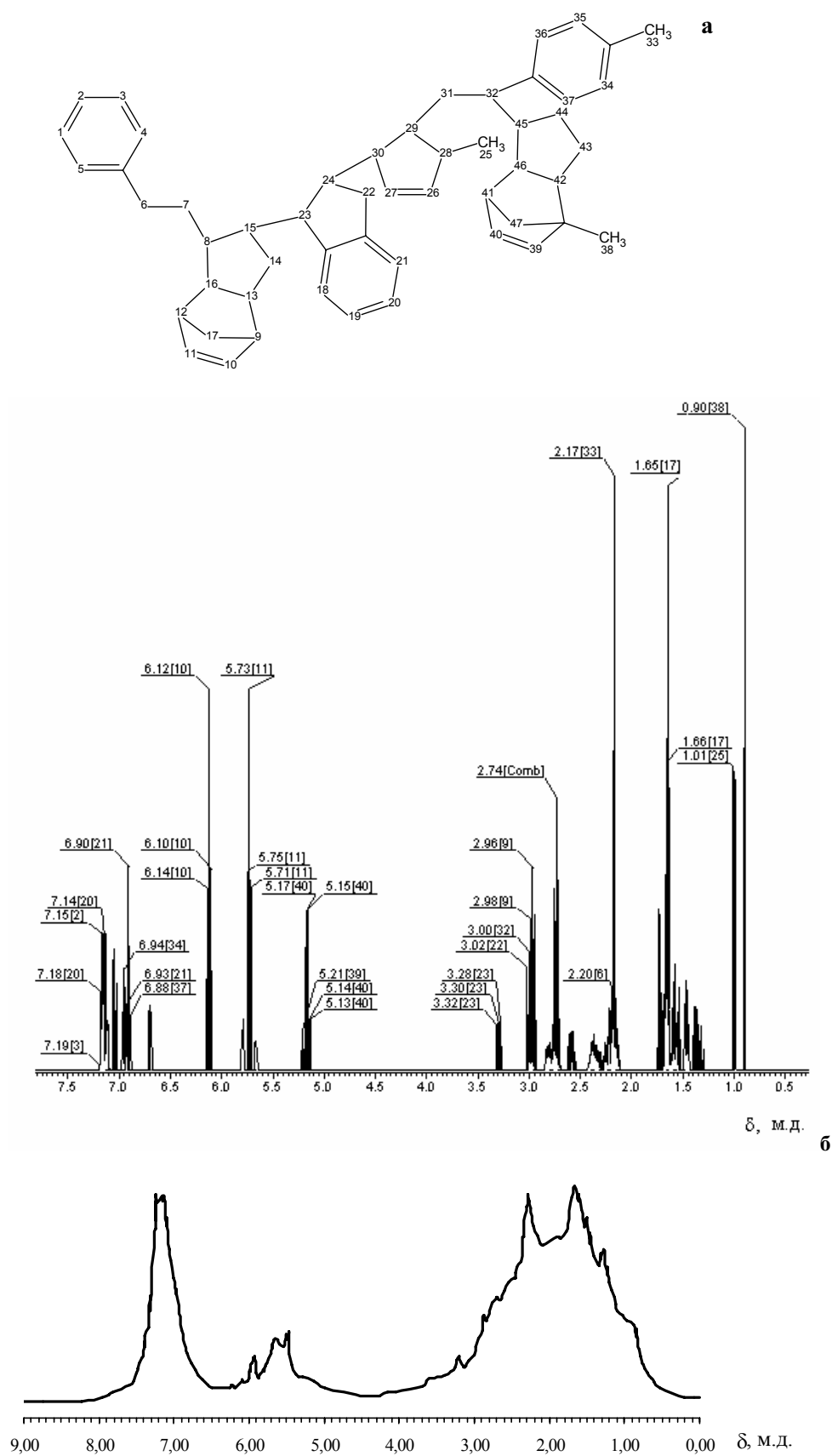


Рис. 1. Структурная формула (а), расчетный (б) и экспериментальный (в) ЯМР ^1H спектры НПС₅₀

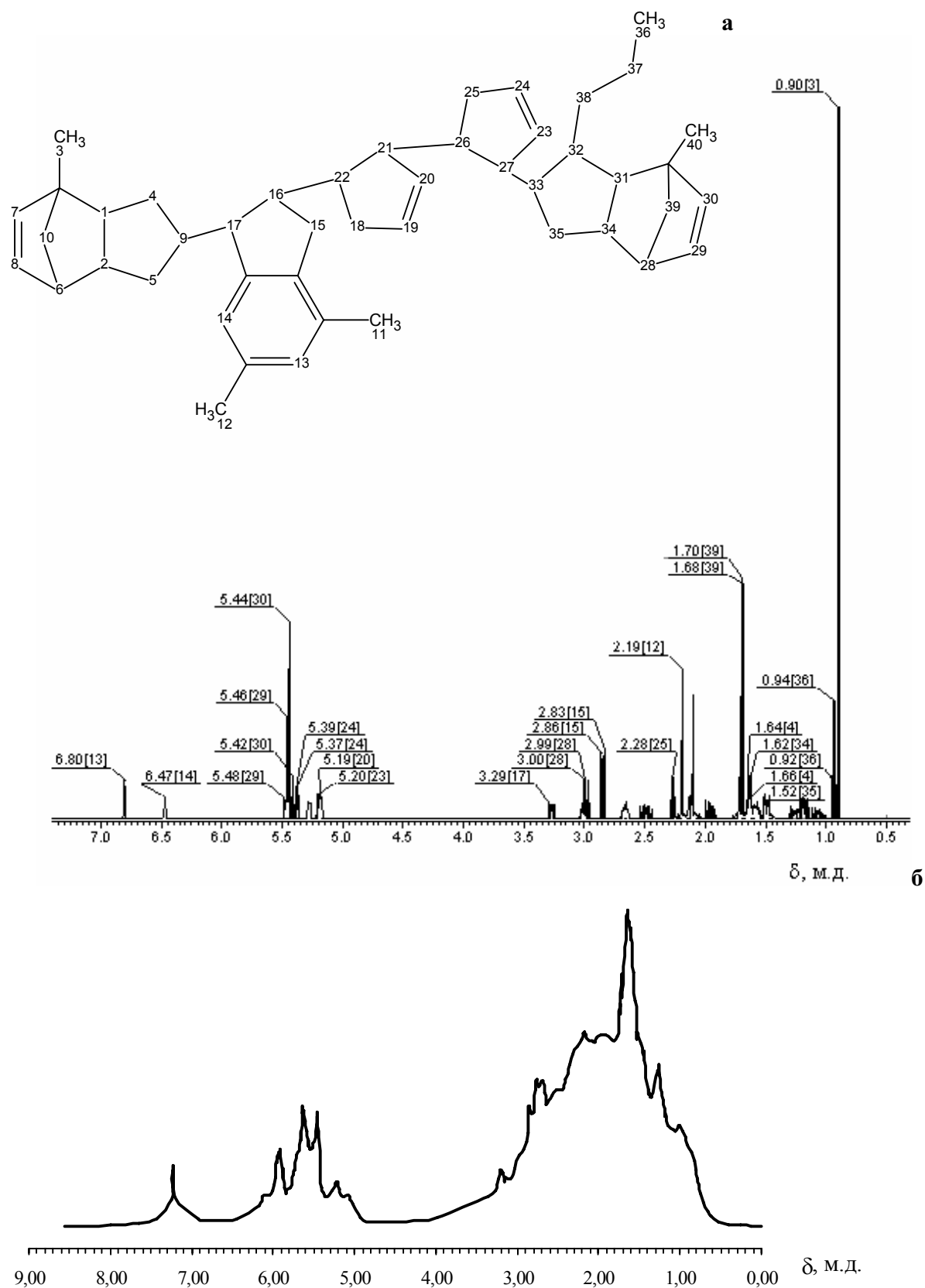


Рис. 2. Структурная формула (а), расчетный (б) и экспериментальный (в) ЯМР ^1H спектры НПС-диол

и реальных ЯМР ^1H спектров мономеров: индена, дициклопентадиена, α -метилстирола. Результат сравнения показал возможность использования данной программы для получения ЯМР ^1H спектров, так как положение основных пиков и их интенсивность соответствовали реальным спектрам.

ЯМР ^1H -спектры экспериментальных образцов смол и рассчитанные ЯМР ^1H спектры модельных структур представлены на рис. 1, 2. При анализе спектров следует понимать, что рассчитанный спектр является спектром модельной молекулы с постоянным значением молекулярной массы, в то время как на спектры экспериментальных образцов влияет полидисперсность полученных смол. В рассчитанных спектрах исключается также возможность искажения вследствие отсутствия низкомолекулярных примесей.

Определение соответствия или подобия экспериментальных и расчетных ЯМР ^1H спектров осуществлялось с помощью корреляционного анализа данных содержания характеристических протонов (табл. 4). Получено удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных спектров образцов. Коэффициент корреляции составляет для НПС_{сф} 0,98; а для НПС_{дппф} – 0,96.

Таким образом, на примере НПС, полученных из высококипящих фракций ЖПП прямогонных бензинов, установлена возможность идентификации их структуры с помощью сочетания модельных и расчетных спектров ЯМР ^1H . Результаты данных исследований имеют практическое значение, поскольку позволят более точно прогнозировать химические свойства НПС и возможности их дальнейшей модификации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы. – М.: Химия, 1988. – 142 с.
2. Фитерер Е.П., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И. Полимеризация высококипящих фракций пирококденсата на каталитических системах типа Циглера-Натта // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47. – № 1. – С. 127–130.
3. Фитерер Е.П., Бондалетов В.Г., Новиков С.С., Приходько С.И. Исследование взаимодействия некоторых фракций пирококденсата с каталитической системой $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47. – № 10. – С. 101–104.
4. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
5. Одабашян Г.В., Швеиц В.Ф. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1992. – 240 с.

Поступила 11.12.2006 г.

УДК 541:537.523:66.011

ОКИСЛЕНИЕ $n\text{-C}_5\text{--C}_8$ УГЛЕВОДОРОДОВ И ЦИКЛОГЕКСАНА В РЕАКТОРЕ С БАРЬЕРНЫМ РАЗРЯДОМ. Ч. 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

С.В. Кудряшов, А.Ю. Рябов, Г.С.Щеголева, Е.Е. Сироткина, А.И. Суслов*

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

*Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск

E-mail: ks@ipc.tsc.ru

На примере реакции окисления циклогексана предложена численная модель кинетики окисления углеводородов в реакторе с барьерным разрядом. Результаты расчетов с использованием двухмерной модели барьерного разряда показали, что энергия электронов и другие характеристики разряда в чистом кислороде и в смеси кислорода с парами циклогексана отличаются незначительно, что позволило использовать для моделирования реакции окисления циклогексана упрощенную модель однородного разряда. Результаты расчетов показали хорошее согласие с экспериментальными данными.

Введение

Данное сообщение продолжает серию публикаций по результатам экспериментов с газопаровыми смесями $n\text{-C}_5\text{--C}_8$ алканов и циклогексана с кислородом в барьерном электрическом разряде (БР) в условиях эффективного вывода продуктов реакции из зоны действия разряда. В предыдущей работе [1] было показано, что в результате окисления $n\text{-C}_5\text{--C}_8$ углеводородов образуются спирты, альдегиды и ке-

тоны с тем же числом атомов углерода, что и в исходном углеводороде. Основными продуктами окисления циклогексана являются циклогексанол, циклогексанон. Окисление смесей углеводородов приводит к образованию тех же продуктов реакции, что и для индивидуальных углеводородов.

Настоящая публикация посвящена моделированию реакции окисления циклогексана в БР. Под БР понимают разряд, возникающий в газе под дей-